

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Jean-Michel RECAPET

Ingénieur INSA

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DE
MÉLANGES A BASE DE CARBONATE DE SODIUM SUSCEPTIBLES D'ÊTRE
UTILISÉS A L'ÉTAT FONDU COMME ELECTROLYTES
D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Juin 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE..... Président

C. EYRAUD
M. ROLIN } Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Jean-Michel RECAPET

Ingénieur INSA

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DE
MÉLANGES A BASE DE CARBONATE DE SODIUM SUSCEPTIBLES D'ÊTRE
UTILISÉS A L'ÉTAT FONDU COMME ELECTROLYTES
D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Juin 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE..... Président

C. EYRAUD
M. ROLIN } Examineurs

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET, JAFFARD.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie

MM. MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale.

Maîtres de Conférences

M ^{le} MAITROT	Physique
M ^{me} ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
M ^{le} GAUTHERON	Chimie biologique
MM. MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie

MM.LEBRETON

DAVID Jean

TOUSSET

FEUVRAIS Louis

PICARD Claude

SCHMITT Roger

Biologie végétale

Biologie animale

Chimie propédeutique

Physique Electricité

Mathématiques

Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0013

A Monsieur Le Professeur M. ROLIN

En témoignage de mon profond respect
et de ma vive gratitude.

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Thermodynamique Chimique et d'Electrochimie de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Le sujet nous a été proposé par Monsieur le Professeur M. ROLIN, et la Compagnie Générale d'Electricité a bien voulu en assurer le patronage.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. ROLIN notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée, et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Nous exprimons nos vifs remerciements à la Compagnie Générale d'Electricité et plus particulièrement en la personne de Monsieur J. AUCLAIR, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie, et de Monsieur G. DANNER, qui ont témoigné à notre égard une constante attention.

Nous sommes heureux de pouvoir témoigner notre reconnaissance à Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur Général de l'Institut National des Sciences Appliquées, qui a bien voulu nous permettre d'effectuer cette recherche dans les laboratoires de l'INSA.

Nous remercions Messieurs les Professeurs M. PRETTRE, Membre correspondant de l'Institut, et C. EYRAUD de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous remercions enfin nos camarades, et le personnel du laboratoire par l'ambiance si sympathique qu'ils ont créée, et dont le concours nous a été précieux.

INTRODUCTION

L'électrolyte d'une pile à combustible à haute température, destinée à consommer des hydrocarbures naturels, peut être le mélange eutectique ternaire des carbonates de sodium, potassium et lithium (1). Le développement d'un tel type de pile est conditionné par la connaissance des propriétés thermodynamiques et électrochimiques des carbonates fondus, encore très peu connues, et l'objet du présent travail est une contribution à cette étude.

Elle devait tout naturellement commencer par la détermination des diagrammes de phases solide - liquide, non seulement parce que la connaissance des températures de fusion est nécessaire, mais aussi parce qu'on peut tirer de ces diagrammes des valeurs intéressantes telles que les chaleurs de fusion et les activités. De même la détermination des enthalpies et des capacités calorifiques en fonction de la température est nécessaire en vue du bilan calorifique des piles et pour les calculs thermodynamiques. Elles sont ici étudiées par calorimétrie directe.

Une revue bibliographique préalable concernera les diagrammes de phases solide - liquide des carbonates alcalins et la calorimétrie à température élevée.

La deuxième partie sera l'exposé des méthodes expérimentales.

La troisième et la quatrième auront pour objet les résultats expérimentaux et leur discussion.

PREMIERE PARTIE
=====

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie concernant les mélanges fondus à base de carbonate de sodium, carbonate de potassium, carbonate de lithium, soude, oxyde de sodium, peroxyde de sodium comprend cinq parties :

- 1) Points de fusion des composants purs.
- 2) Diagrammes de phases solide - liquide.
- 3) Préparation et purification de Na_2O . Matériaux susceptibles d'être utilisés pour sa fusion.
- 4) Calorimétrie à température élevée.
- 5) Propriétés thermodynamiques des carbonates alcalins.

I - POINTS DE FUSION DES CORPS PURS

a - Na_2CO_3 -----

La littérature ancienne indique 851 °C (2), alors que les mesures récentes de JANZ et LORENZ (3) donnent une valeur sensiblement plus élevée, à savoir 858 °C, et celles de VOLKOWA (4), 860 °C.

b - Li_2CO_3 -----

Le point de fusion donné par (2) est 698 °C, valeur très inférieure à celle de PELL (5) qui est 715 °C, tandis que VOLKOWA (4) donne 732 °C et JANZ et LORENZ (3) 726 °C.

c - K_2CO_3 -----

La température de fusion serait 891 °C d'après (2) tandis que VOLKOWA (4) obtient 896 °C et JANZ et LORENZ (3) 899 °C.

d - NaOH

La valeur indiquée par (2) est 318 °C tandis que KHITROV (6) donne 322 °C.

e - Na₂O₂

Le Handbook of Chemistry and Physics (1) indique 460 °C et ROBE et GOLLERS (7) 510 °C, CHANDRASEKARAIAH, GRIMLEY et MARCRAVE (8) constatent au contraire que le peroxyde de sodium n'est pas encore fondu à 590 °C.

f - Na₂O

BUNZEL et KOHLMAYER (9) donnent 920 °C comme température de fusion. Ces auteurs précisent qu'ils ont obtenu cette valeur avec un creuset d'alumine, fabriqué spécialement par la firme DEGUCCA.

II - LES DIAGRAMMES DE PHASES

C'est le carbonate de sodium qui constitue le composant principal de l'électrolyte des piles à combustible à carbonates fondus, mais sous l'action des produits de la réaction (vapeur d'eau ou gaz carbonique) il est susceptible de se former de la soude ou de l'oxyde de sodium, et peut-être du peroxyde de sodium. Les autres composants sont le carbonate de potassium et le carbonate de lithium, introduits dans le but d'abaisser le point de fusion, et la complexité du système se trouve ainsi accrue.

A - Les diagrammes binaires

1) Le diagramme binaire Na₂CO₃ - Li₂CO₃

Ce diagramme semble avoir été déterminé pour la pre-

mière fois par EITEL et SKALIKS (10). D'après ces auteurs, il comporterait un point indifférent à 516 °C, le composé correspondant étant LiNaCO_3 , et deux points eutectiques sensiblement à la même température (510 °C) et à des compositions très voisines (environ 40 moles % de Li_2CO_3). On retrouve ces deux points eutectiques sur le diagramme de VOLKOWA (4), mais non sur celui de JANZ et LORENZ (3), d'après lesquels le diagramme serait du type eutectique simple. L'eutectique se situerait à 43 % en poids de Li_2CO_3 et fondrait à 500 °C. JANZ et LORENZ (3) remarquent aussi sa tendance à cristalliser à une température trop basse lorsqu'on se rapproche de Na_2CO_3 pur.

2) Le diagramme binaire Li_2CO_3 - K_2CO_3

D'après VOLKOWA (4), le diagramme binaire Li_2CO_3 - K_2CO_3 comporterait un point indifférent entre deux eutectiques, fondant l'un à 482 °C (37,5 moles % de Li_2CO_3), l'autre à 496 °C (60 moles % de K_2CO_3). JANZ et LORENZ (3) obtiennent eux aussi un point indifférent à 504,5 °C, entre deux points eutectiques respectivement à 498 et 482 °C.

3) Le diagramme binaire Na_2CO_3 - K_2CO_3

JANZ et LORENZ (3) n'ont pas déterminé ce diagramme. Ils indiquent simplement que les deux carbonates entrent en solution solide. De même VOLKOWA (4) observe qu'il se forme une série continue de solutions solides, le diagramme ne présentant pas de points eutectiques ni péritectiques, mais seulement un minimum de liquidus à 705 °C pour 42,5 moles % de K_2CO_3 . Les mêmes résultats avaient déjà été obtenus par KHITROV (6).

4) Le diagramme binaire Na_2CO_3 - NaOH

KHITROV (6) s'est intéressé au diagramme quaternaire soude - potasse - carbonate de sodium - carbonate de potassium. Sur le

diagramme binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ un eutectique apparaît à la composition de 17,8 % en poids de Na_2CO_3 . La température correspondante est de 284 °C. Le même auteur a indiqué plus tard (11) que la composition eutectique du mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ est de 14,8 %, et qu'elle fond à 288 °C. LANTRATOV (12) a, quant à lui, trouvé un point eutectique à 14,1 % en poids de Na_2CO_3 , la température correspondante étant 291,8 °C.

5) Rien ne semble figurer dans la littérature sur les mélanges de Na_2O ou Na_2O_2 avec les carbonates alcalins.

B - Le diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$

Il semble que seuls VOLKOWA (4), puis JANZ et LORENZ (3), aient étudié le diagramme ternaire. Le tracé de VOLKOWA (fig.1) a été établi à l'aide de 10 coupes transversales, et l'auteur conclut que la surface du liquidus présente quatre régions de cristallisation :

- 1) La région de la solution solide $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$.
- 2) La région de Li_2CO_3 avec sa transformation allotropique.
- 3) La région de la combinaison LiKCO_3 .
- 4) La région de la combinaison LiNaCO_3 .

Le diagramme comporte trois points singuliers, un point eutectique ternaire et deux points de transition. Le point eutectique ternaire se situerait à la composition : *

Li_2CO_3 : 27 moles %, soit 17,9 % en poids

K_2CO_3 : 45 moles %, soit 55,5 % en poids

Na_2CO_3 : 28 moles %, soit 26,6 % en poids

* Il semble qu'une erreur de transcription se soit glissée dans le texte de VOLKOWA, à savoir que la valeur 45 moles % se rapporte à Li_2CO_3 et la valeur 27 moles % à K_2CO_3 . Transformant alors ces valeurs en poids %, on obtient 29,5 % de Na_2CO_3 , 37,8 % de K_2CO_3 et 33,2 % de Li_2CO_3 , soit un point assez voisin de celui de JANZ et LORENZ (qui se place d'ailleurs mieux sur le tracé de VOLKOWA lui-même).

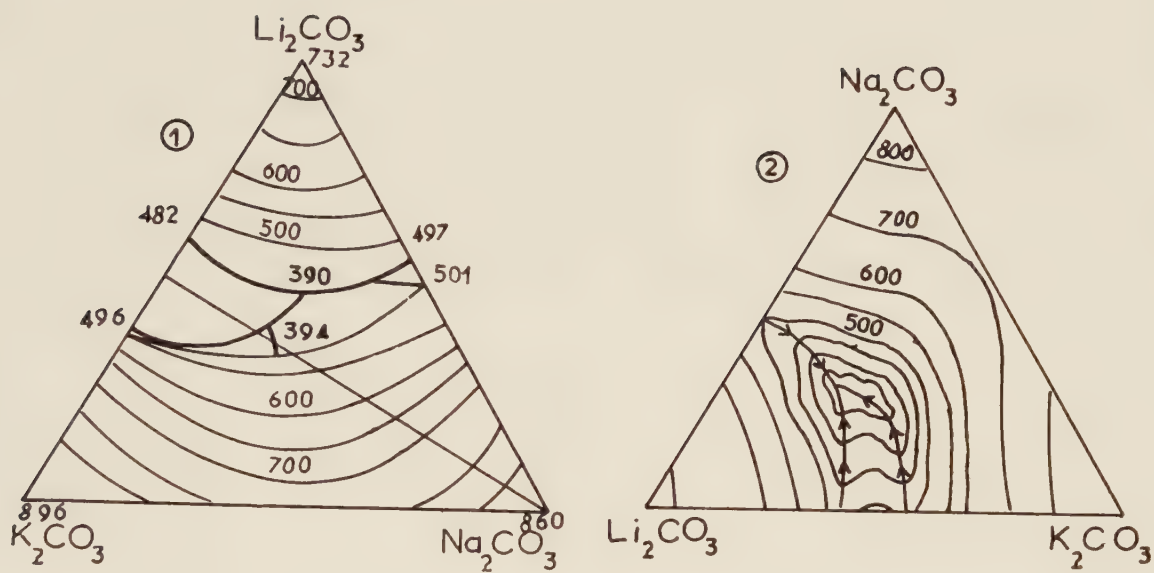


FIG. 1. — Le diagramme ternaire carbonate de sodium - carbonate de potassium - carbonate de lithium.

(1) d'après VOLKOWA.

(2) d'après JANZ et LORENZ.

Cet eutectique fond à 392 °C.

Le tracé de JANZ et LORENZ (3) (fig.1) est établi à l'aide de six coupes. Le point eutectique ternaire a pour coordonnées :

Li_2CO_3 : 43,5 moles %, soit 32,1 % en poids

Na_2CO_3 : 31,5 moles %, soit 33,4 % en poids

K_2CO_3 : 25 moles %, soit 34,5 % en poids.

La température correspondante est 397 °C. Il n'apparaît que trois champs de cristallisation, correspondant à Li_2CO_3 , LiKCO_3 et à la solution solide $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$.

III - PREPARATION ET PURIFICATION DE L'OXYDE DE SODIUM ET MATERIAUX SUSCEPTIBLES DE CONVENIR POUR SA FUSION.

a - Préparation de l'oxyde de sodium

Différentes méthodes sont susceptibles d'être utilisées.

1) Oxydation directe du métal (13,14)

C'est la méthode industrielle actuelle. Elle est décrite par CARVETH (15). Un schéma d'installation est donné par SITTIG (16).

2) Réduction du peroxyde de sodium

Na_2O peut être formé par chauffage d'un mélange de Na_2O_2 et d'un réducteur (charbon, argent, sodium) (17).

3) Action du sodium sur la soude fondue

Le sodium agit sur la soude au-dessus de 450 °C selon la réaction



KLEMENC, OFNER et WIRTH (18) obtiennent de cette façon un produit contenant 96 % en poids de Na_2O .

4) Réduction du nitrate de sodium par l'azoture corres-
pondant.

ZINTL et BAUMBACH (19) obtiennent ainsi un produit pratiquement pur.

b - Purification de l'oxyde de sodium
.....

Il apparaît que Na_2O est un produit particulièrement difficile à purifier, et nous n'avons eu à notre connaissance qu'un brevet de GILBERT (20) préconisant une méthode pour l'élimination du sodium métallique.

c - Matériaux susceptibles de convenir pour la fusion de Na_2O
.....2..

Le problème des matériaux résistant à l'oxyde de sodium à haute température ne semble pas avoir été résolu. D'après ZINTL et MORAVIETZ (21), Na_2O est réduit par le fer. D'après BUNZEL et KOHLMEYER, (22), il est aussi réduit par le cobalt, le nickel et le cuivre. Ces auteurs constatent même que le platine ne convient pas. Par contre l'alumine frittée peut donner satisfaction. FISCHER et ABENDROTH (23) remarquent cependant qu'elle est attaquée au-dessus de 850°C , température à partir de laquelle ils utilisent des creusets et des protège-couples en magnésie, qui présentent une bonne résistance à la corrosion. Comme ce matériau est poreux, ces auteurs ont cependant été amenés à limiter l'étude du diagramme $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{C}$ qui les préoccupait, à 35 moles % de Na_2C . On peut signaler enfin le travail de GRIMLEY et MARGRAVE (24) qui, pour déterminer l'enthalpie de l'oxyde de sodium en fonction de la température jusqu'à 820°C , utilisent des capsules en or.

IV - MESURES D'ENTHALPIE A HAUTE TEMPERATURE
=====

Les déterminations calorimétriques d'enthalpie des sels solides et fondus se sont considérablement développées depuis quelques

années, et il est possible maintenant de se référer à des données précises pour l'étalonnage des appareils. La précision de 1 % est celle qui est généralement admise. Ainsi aux données anciennes telles que celles qu'avait compilées KELLEY (25), on peut comparer celles de LEWIS et BREWSTER, qui ont déterminé les chaleurs de fusion d'un grand nombre d'halogénures alcalins (26), puis d'halogénures alcalino-terreux et de terres rares (27). Al_2O_3 et NaCl ont été récemment étudiés par DAWSON (28), GOODWIN, SALOMONS et JANZ (29), qui ont étendu leurs mesures à l'eutectique LiCl - KCl. O'BRIEN et KELLEY (30) ont étudié la cryolithe.

La méthode généralement utilisée est celle du calorimètre à chute préconisée par SCUTHARD (31) (fig. 2). Elle consiste à laisser tomber dans le bloc calorimétrique l'échantillon porté à la température désirée dans un four annexe du calorimètre. Bien que le calorimètre du type isotherme soit encore quelquefois utilisé (32), c'est le type adiabatique qui est maintenant généralement adopté, l'élévation de température du bloc calorimétrique étant mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine (CHAS et MAIER (33)). Il n'apparaît aucune différence fondamentale entre les montages décrits par les différents auteurs, ni entre les modes opératoires. La méthode est utilisable jusqu'à des températures très élevées. Par exemple, elle a pu être employée par LEWIS (34) jusqu'à 2500 °C, le seul aménagement nécessaire résidant dans la construction du four.

V - CHALEURS DE FUSION ET ENTHALPIES DES CARBONATES ALCA- LINS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

a - Carbonate de sodium

Les valeurs de chaleur de fusion qu'obtiennent MAY (35)

et GINSBERG (36) par calorimétrie sont respectivement 7,1 et 7,3 kcal/mole. POPOV et GINSBERG (37) qui ont déterminé la courbe d'enthalpie en fonction de la température (fig.3), trouvent 7,3 kcal/mole. Ils signalent en outre un changement de phase dans l'intervalle 440-460 °C, la variation d'enthalpie correspondante étant de 200 cal/mole.

Un travail récent dû à JANZ, NEUENSCHWANDER et KELLY (32) indique 6,7 kcal/mole comme chaleur de fusion. Les courbes d'enthalpie en fonction de la température sont également déterminées par ces auteurs (fig.4).

b - Carbonate de potassium

Une valeur ancienne de l'enthalpie de fusion, due à SACKUR (38) est 12,1 kcal/mole. Quant à JANZ, NEUENSCHWANDER et KELLY (32) ils obtiennent 6,6 kcal/mole.

c - Carbonate de lithium

KRÖGER et FINGAS (39) ont obtenu 10 kcal/mole pour l'enthalpie de fusion de Li_2CO_3 . La valeur donnée par (32) est 10,7 kcal/mole.

d - Composition eutectique ternaire

Il semble que seuls JANZ, NEUENSCHWANDER et KELLY aient mesuré l'enthalpie de fusion de la composition eutectique ternaire. Ils obtiennent 6,6 kcal/mole.

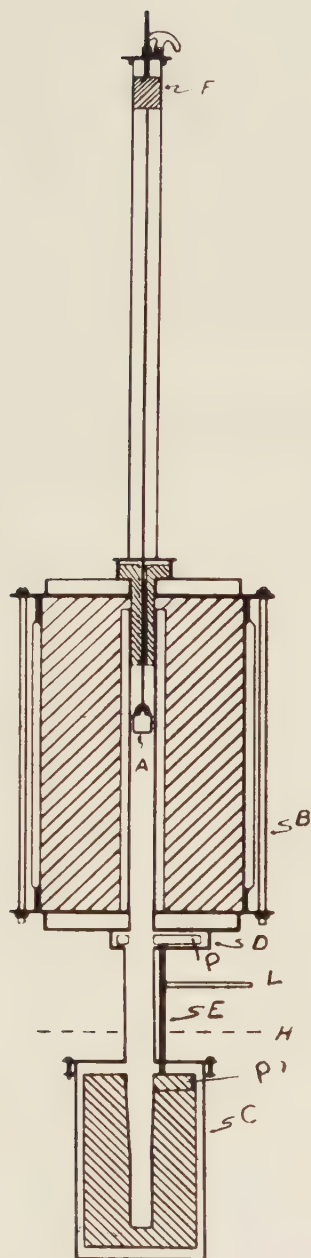


FIG. 2. — Le calorimètre à chute de SOUTHARD.

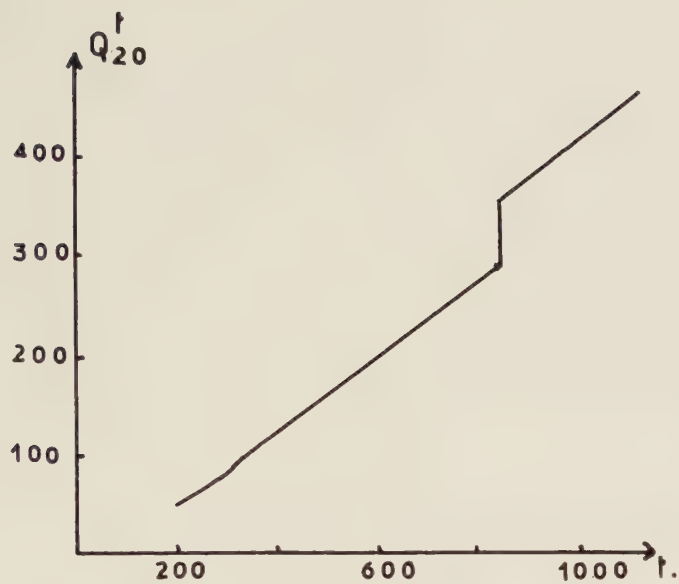


FIG. 3. — Courbe d'enthalpie de Na_2CO_3 , d'après POPOV et GUINSBOURG.

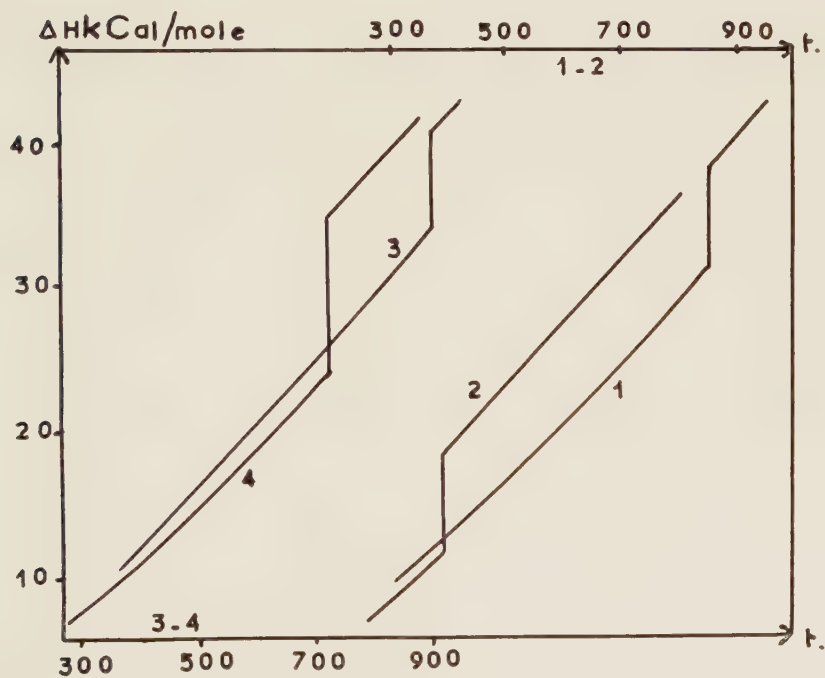


FIG. 4. — Courbe d'enthalpie de Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Li_2CO_3 et de la composition eutectique ternaire.

DEUXIEME PARTIE
=====

METHODS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - DIAGRAMMES DE PHASES

La méthode utilisée est celle d'enregistrement des courbes de refroidissement à l'aide de l'appareillage mis au point par M. ROLIN (40), qui permet de déterminer les températures avec une précision du degré.

a - Appareillage de détermination des diagrammes de phases solide - liquide sous l'atmosphère ambiante (fig.5 -6)

Le mélange de sels à étudier est disposé dans le creuset et mis à fondre dans un four à puissance variable. Le mélange une fois fondu, l'agitateur est mis en marche, le couple est introduit, et on diminue la tension aux bornes du four. On enregistre la f.é.m. du couple en fonction du temps. Les arrêts thermiques obtenus sont toujours très nets.

1) Le four

La puissance maximale du four est de 1 kw. Ce four est alimenté sous basse tension (1 à 20 V). La tension aux bornes pendant le refroidissement est réglée de façon que la vitesse de refroidissement soit de 3°/mn. La température du four lui-même est contrôlée à l'aide d'un couple en chromel -alumel relié à un régulateur de température.

2) Le creuset

Le creuset est soit en graphite (creusets cylindriques de 160 mm de hauteur et de 35 mm de diamètre intérieur), soit en alumine (90 mm de hauteur et 45 mm de diamètre), selon la nature du mélange à étudier.

3) Le protège-couple

Le protège-couple est soit en acier inoxydable, soit en alumine frittée. Les fils du couple sont isolés par des perles en isolantite NHB.

4) Le couple

L'enregistrement des courbes de refroidissement est effectué à l'aide d'un couple en platine - platine rhodié (10 %) relié à un enregistreur galvanométrique AOIP, le décalage d'origine étant réalisé à l'aide d'un potentiomètre P 12 AOIP. La soudure froide du couple plonge dans un mélange eau-glace préparé à partir d'eau distillée.

Le couple est étalonné par enregistrement des courbes de refroidissement de NaCl (point de fusion 801 °C) et de Na_3AlF_6 (1009 °C). Un contrôle est effectué toutes les dix mesures.

5) L'agitateur

Une bonne homogénéisation de la température du bain fondu est indispensable. L'agitation est réalisée à l'aide d'une spirale de fil de kanthal entraînée mécaniquement dans un mouvement de va-et-vient vertical.

b - Appareillage pour la détermination des diagrammes de phases sous atmosphère contrôlée.

Le principe de la méthode est le même que ci-dessus. La seule différence est que les creusets et les accessoires (agitateur, protège-couple) sont installés et manipulés dans une boîte à gants en acier inoxydable (fig. 7), dans laquelle circule un courant d'azote de 10 l/h. L'azote s'échappe de la boîte par bullage dans de l'huile. Un tube en inconel émerge du fond de la boîte et constitue la chambre du four dans laquelle sont placés les creusets. L'enveloppe chauffante (four à résistance de kanthal) peut être élevée à l'aide d'un jeu de poulies jusqu'au niveau du tube d'inconel.

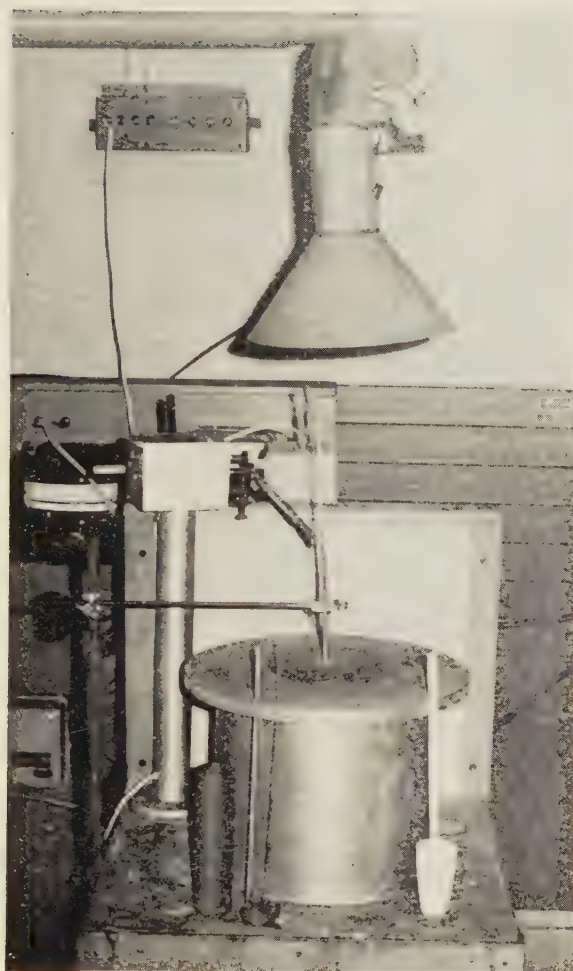


FIG. 5. — Vue d'ensemble de l'appareillage de détermination de diagrammes de phases solide - liquide sous l'atmosphère ambiante.

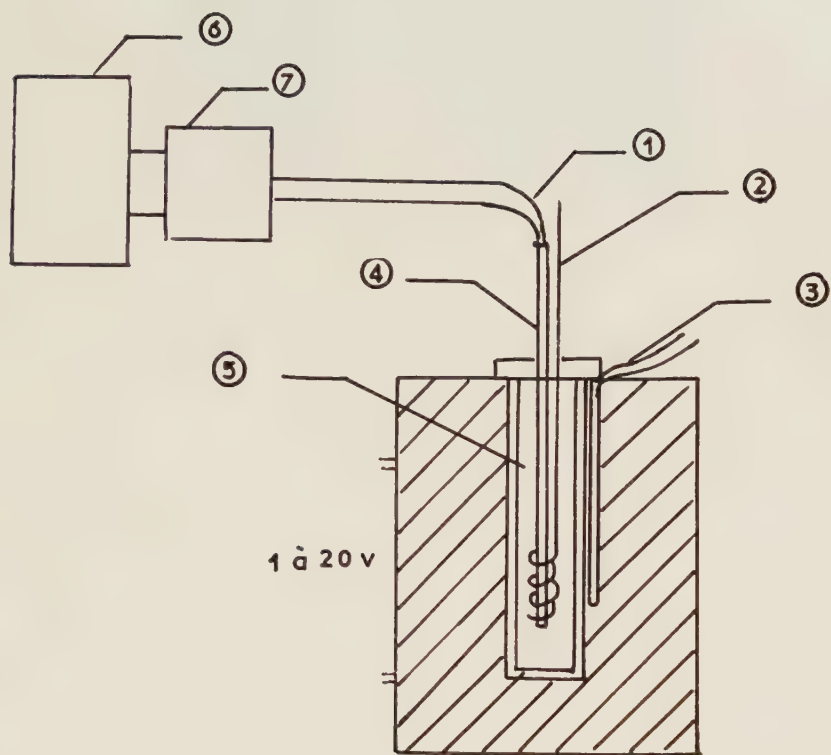


FIG. 6. — Schéma de l'installation de détermination de diagrammes de phases.

- 1 - couple Platine - Platine rhodié 10 %
- 2 - agitateur
- 3 - couple chromel - alumel
- 4 - protège-couple
- 5 - creuset
- 6 - enregistreur AOIP
- 7 - potentiomètre

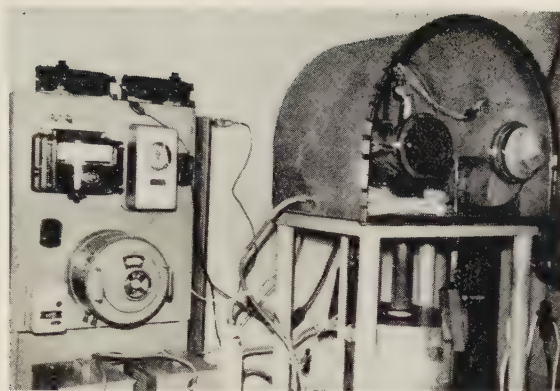


FIG. 7. — Vue d'ensemble de l'appareillage de détermination des diagrammes de phases sous atmosphère contrôlée.

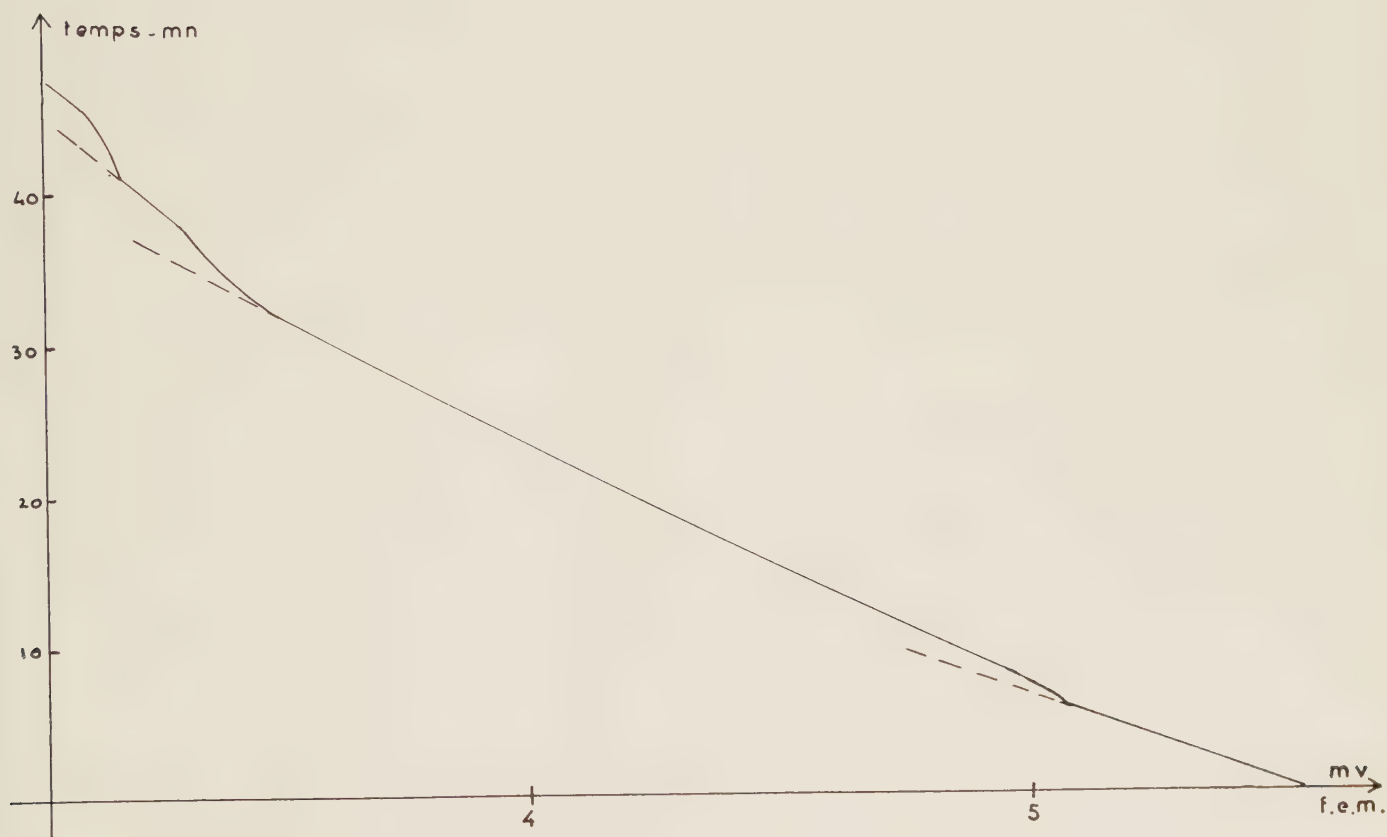


FIG. 8. — Courbe de refroidissement obtenue avec le mélange Na_2CO_3 : 15 % K_2CO_3 : 25 % Li_2CO_3 : 60 %.

c - Conditions expérimentales

Les mélanges ne comportant que des carbonates alcalins et des chlorures sont fondus dans des creusets de graphite sous l'atmosphère ambiante.

Les mélanges comportant l'oxyde et le peroxyde de sodium sont fondus dans des creusets d'alumine sous atmosphère d'azote. Le protège-couple est alors en alumine, et il sert en même temps d'agitateur.

Les mélanges de carbonate de sodium et de soude ou de potasse sont fondus dans des creusets d'acier inoxydable sous atmosphère d'azote. La figure 8 donne un exemple de courbes de refroidissement obtenu.

II - CALORIMETRIE

1 - Appareillage et mode opératoire

Le schéma et la vue d'ensemble de l'appareillage sont donnés par les figures 9 et 10.

a) Le calorimètre

L'enveloppe et le couvercle du calorimètre (appareil GALLENKAMPF du type adiabatique) sont à double paroi et remplis d'une solution diluée de chlorure de sodium, utilisée comme résistance électrique de chauffage pour le maintien de l'équilibre thermique entre le liquide calorimétrique et l'enceinte extérieure. Une circulation continue de la solution de NaCl dans l'enveloppe et dans le couvercle, reliés par des tuyaux de caoutchouc, est réalisée à l'aide d'une pompe dans le but d'assurer l'homogénéisation de la température. Le bloc calorimétrique repose sur trois pointes isolantes au fond du réci-

pient d'acier inoxydable contenant deux litres d'huile de vaseline blanche agitée mécaniquement. La température de la solution de NaCl est à chaque instant maintenue égale à celle de l'huile automatiquement, à l'aide de deux thermistors plongeant l'un dans l'huile, l'autre dans la solution de NaCl, et branchés sur un pont de WHEASTONE. Le déséquilibre du pont établit le courant de chauffage de la solution de NaCl. Les écarts de température entre l'huile et la solution de NaCl restent toujours inférieurs au centième de degré dans ces conditions.

b) Le bloc calorimétrique

.....

Le bloc calorimétrique (fig. 9) , de 70 mm de diamètre et de 150 mm de hauteur, est en laiton chromé. Il est percé axialement d'un canal de 10 mm de diamètre, destiné à recevoir la capsule de platine contenant l'échantillon étudié, la chute étant amortie par une spirale métallique disposée au fond du canal. L'ouverture ou la fermeture du canal se fait par rotation d'un disque excentré percé d'un trou de 10 mm de diamètre, à l'aide d'un axe manipulable de l'extérieur du calorimètre.

c) Le four

.....

Le four (type CHEVENARD et JOUMIER) a une puissance de 1050 watts et permet d'atteindre 1250 °C. Il est muni d'un régulateur thermostatique permettant de maintenir la température constante au dixième de degré près. Il est aussi muni d'une enveloppe à circulation d'eau qui évite le rayonnement du four sur le calorimètre. Il est fixé à un arbre pivotant permettant de ne le maintenir au-dessus du calorimètre que pendant les quelques secondes nécessaires pour procéder à la chute de l'échantillon. La chambre de chauffage est constituée d'un tube d'alumine frittée de 12 mm de diamètre intérieur. La

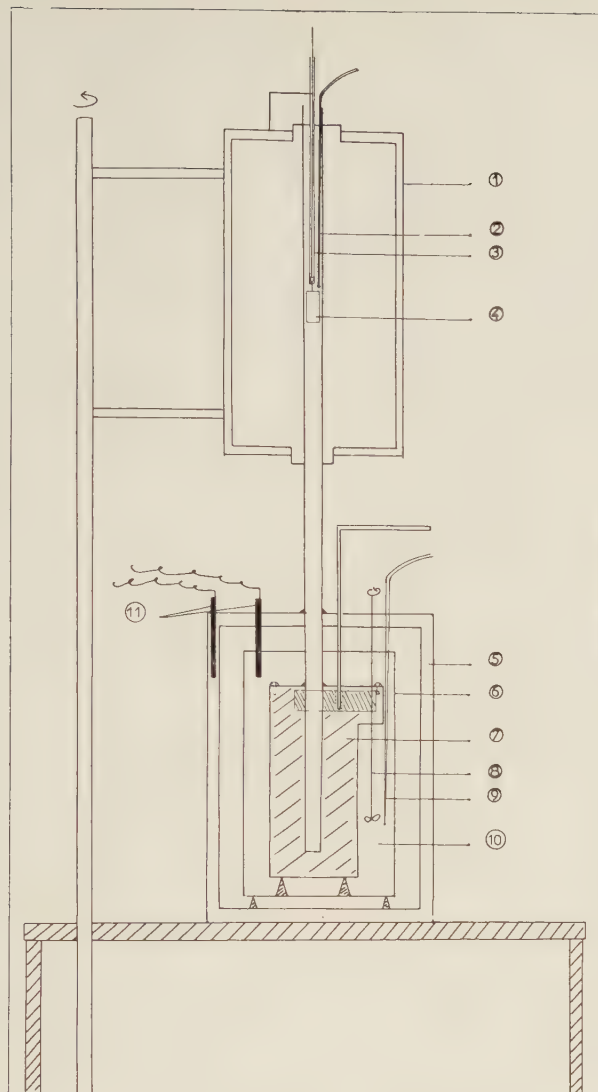


FIG. 9. — Schéma de l'appareillage calorimétrique.

- 1 - enceinte du four refroidie à l'eau
- 2 - couple Pt / Pt - Rh
- 3 - suspension de la capsule
- 4 - capsule
- 5 - enceinte adiabatique
- 6 - cuve calorimétrique
- 7 - bloc de cuivre
- 8 - agitateur
- 9 - couples BTE - CTE
- 10 - huile
- 11 - thermistances

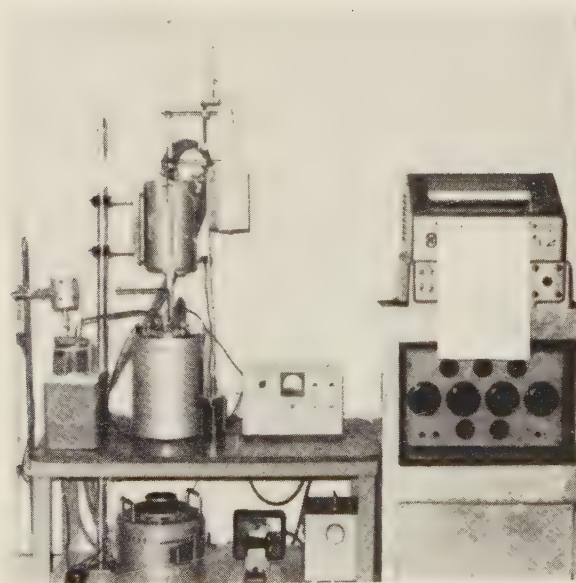


FIG. 10. — Vue d'ensemble de l'appareillage calorimétrique

mesure de la température au centre de ce tube est effectuée à l'aide d'un couple de Pt/Pt-Rh 10 %, dont la soudure chaude est disposée à la hauteur du milieu de la capsule, et dont la soudure froide plonge dans le mélange eau-glace. La f.é.m. est enregistrée à l'aide d'un potentiomètre P 12 AOIP et d'un galvanomètre enregistreur SEFRAM.

d) La capsule
.....

La capsule est un tube cylindrique de platine de 35 mm de hauteur et de 10 mm de diamètre, muni d'un couvercle. La suspension dans le four se fait à l'aide d'un fil de platine de 10 mm de longueur, soudé au couvercle, et dont l'extrémité est coincée dans un dispositif composé d'un cône male et d'un cône femelle emboîtés, le contact étant maintenu à l'aide d'un ressort. La libération de la capsule se fait en soulevant le cône intérieur à l'aide d'une tige manipulable de l'extérieur du four.

e) Enregistrement de la courbe de température de
.....
l'huile calorimétrique
.....

La température de l'huile calorimétrique est enregistrée en fonction du temps à l'aide de dix couples BTE - CTE, montés en série. Les soudures froides plongent dans un mélange eau-glace préparé à partir d'eau distillée, agité mécaniquement, et dont la température est elle-même soigneusement contrôlée à l'aide d'un thermomètre à mercure au centième. La f.é.m. est enregistrée à l'aide du potentiomètre P 12 AOIP et du galvanomètre enregistreur SEFRAM. La variation de f.é.m. obtenue pour une variation de température de $1/100^{\circ}$ de degré est ainsi de l'ordre de 5.10^{-3} mV, et le déplacement correspondant du spot sur le papier enregistreur est d'environ 2 mm.

f) Mode opératoire
.....

On enregistre un premier palier de température pendant quelques minutes avant la chute de l'échantillon afin de s'assurer de l'équilibre thermique du calorimètre, puis l'évolution de la température qui suit la chute de l'échantillon, jusqu'à observer un second palier de température, que l'on enregistre lui-aussi pendant quelques minutes. La quantité d'enthalpie introduite dans le calorimètre est donnée par la distance des deux paliers après étalonnage. Le calcul montre que les variations de température ambiante d'un jour à l'autre (à condition qu'elle soit constante pendant une mesure) n'introduit qu'une erreur négligeable sur les valeurs de l'enthalpie obtenues (mesures au-dessus de 400 °C). En conséquence, la température finale du liquide calorimétrique est toujours confondue avec 298 °K.

g) Etalonnage
.....

Etant donné les nombreux résultats récents concernant un certain nombre de chlorures et d'autres substances diverses, nous avons pensé nous affranchir de toute erreur systématique en effectuant l'étalonnage de l'appareillage à l'aide de plusieurs corps étudiés par des auteurs différents. Nous avons choisi le platine, l'alumine, le chlorure de sodium et la cryolithe.

- Platine -

L'équation donnant la variation d'enthalpie molaire du platine en fonction de la température a été tirée des données de KELLEY (41)(42). On obtient ainsi

$$H_T - H_{298} = 5,74 (T - 298) + 0,67 (T^2 - 298^2) 10^{-3} + \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) 10^4 \text{ cal/mole} \quad (1)$$

Elle est valable entre 298 et 1800 °K. L'échantillon est constitué de la capsule elle-même, dans laquelle sont ajoutés des morceaux de fil de platine pur.

Les résultats obtenus (tableau I) indiquent que la valeur en eau du calorimètre est environ 1450 g H₂O.

TABLEAU I
=====

Etalonnage à l'aide du platine

T de l'échantillon (°C)	689	769	859	937	938	1013
Poids de l'échantillon (g) (capsule + fil ajouté)	19,300	19,300	19,300	19,300	21,093	19,300
Quantité d'enthalpie (cal) introduite dans le calori- mètre (calculée)	436	494	557	612	669	667
déviatiOn du galvanomètre (mm)	60	67	78	83	91	91

- Alumine

Le produit utilisé est obtenu par calcination de l'alun d'ammonium. Les valeurs H_T-H₂₉₈ sont elles aussi empruntées à KELLEY (25)(41)(42). Elles concordent avec celles de DAWSON (28). L'équation obtenue est :

$$H_T - H_{298} = 27,38 (T - 298) + 1,54 (T^2 - 298^2) 10^{-3} - 3,20 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

L'enthalpie introduite par la capsule de platine, comme dans tous les cas suivants, est calculée à partir de l'équation (1). Les résultats sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II

Etalonnage à l'aide de Al_2O_3

T de l'échantillon (°C)	819	725	987	814	925	817
Poids de Al_2O_3 (g)	2,100	1,790	1,560	1,398	1,147	1,639
Poids de la capsule de Pt (g)	12,319	12,343	12,321	12,366	12,292	12,344
Quantité d'enthalpie introduite dans le calorimètre (calculée)	776	620	318	623	660	680
déviatiou du galvanomètre (mm)	105	85	110	88	91	94

- Chlorure de sodium
=====

Les valeurs d'enthalpie adoptées pour NaCl sont celles de DWORCKIN et BREDIG (26) d'une part, et de DAWSON et BRACKETT (28) d'autre part, qui sont en accord. Les équations sont :

$$H_T - H_{298} = 10,45 T - 0,002442 T^2 - 3334 \text{ cal/mole} \quad (3)$$

valable entre 600 et 1074 °K, et

$$H_T - H_{298} = 25,24 T - 0,00376 T^2 - 5307 \text{ cal/mole} \quad (4)$$

valable entre 1074 et 1300 °K.

Les résultats sont donnés par le tableau III.

TABLEAU III

Etalonnage à l'aide de NaCl

T de l'échantillon (°C)	poids de NaCl (g)	poids de la capsule de Pt (g)	quantité d'enthalpie introduite dans le calorimètre (calculée)	déviatiou du galvanomètre (mm)
666	1,840	12,226	533	76,5
692	1,830	11,313	549	76
753	1,730	12,224	598	85
785	1,545	11,319	585	82
827	1,055	12,224	657	93,5
848	0,660	11,317	540	76
878	0,770	12,217	608	86,5
837	0,460	11,312	472	67
814	0,510	12,216	486	69
810	0,680	12,188	533	75,5
853	0,470	11,312	486	68,5

- Cryolithe -

Un complément d'étalonnage à l'aide de AlF_6Na_3 nous a semblé intéressant par le fait que des mesures cryométriques (5) ont permis de confirmer parfaitement la chaleur de fusion déterminée calorimétriquement par O'BRIEN et KELLEY (30). Le produit utilisé est une cryolithe naturelle rechoisie très pure, dont le point de fusion est 1009 °C. En fonction de la température, on a les deux équations suivantes :

$$H_T - H_{298} = 52,15 T + 7,93.10^{-3} T^2 - 13,84 \text{ cal/mole} \quad (5)$$

valable entre 845 et 1282 °K.

$$H_T - H_{298} = 93,40 T - 26,420 \text{ cal/mole} \quad (6)$$

valable entre 1282 et 1400 °K.

Les résultats sont donnés par le tableau IV.

TABLEAU IV
Etalonnage à l'aide de AlF_6Na_3

T de l'échantillon (°C)	poids de AlF_6Na_3 (g)	poids de la capsule de Pt (g)	quantité d'enthalpie introduite dans le calorimètre (calculée)	déviati on du galvanomètre mm
913	1,686	12,319	859	116
915	1,940	12,399	936	127
775	1,305	12,352	623	85
1022	0,722	12,353	754	106
1036	0,723	12,330	765	110
939	0,589	12,331	565	79
875	0,347	12,342	458	64
866	1,025	12,355	627	89
818	1,180	12,305	632	89
1052	0,302	12,356	584	83
975	0,830	12,361	668	93
1096	0,626	12,314	768	108

- Tracé de la courbe d'étalonnage -

La courbe $\Delta H = f(d)$, (ΔH étant l'enthalpie introduite

dans le calorimètre et de la distance des deux paliers lue sur le galvanomètre enregistreur) obtenue à partir des valeurs des tableaux I à IV, donne une droite unique dont l'extrapolation passe par l'origine (fig. 11). Tous les points sauf trois, ne s'en écartent qu'à moins de 0,5 %. Les écarts des trois autres sont compris entre 0,5 et 1,5 %. Etant donné que cette courbe d'étalonnage a été déterminée à partir de données empruntées à des auteurs différents, il est certain qu'elle peut permettre la détermination d'enthalpies inconnues à une précision d'au moins 1 %. Par contre, l'étalonnage effectué à l'aide de Na_2CO_3 , K_2CO_3 et Li_2CO_3 , en utilisant les données de JANZ (32) (fig. 11) donne des courbes systématiquement décalées de la droite précédente, le décalage étant très accentué pour Li_2CO_3 .

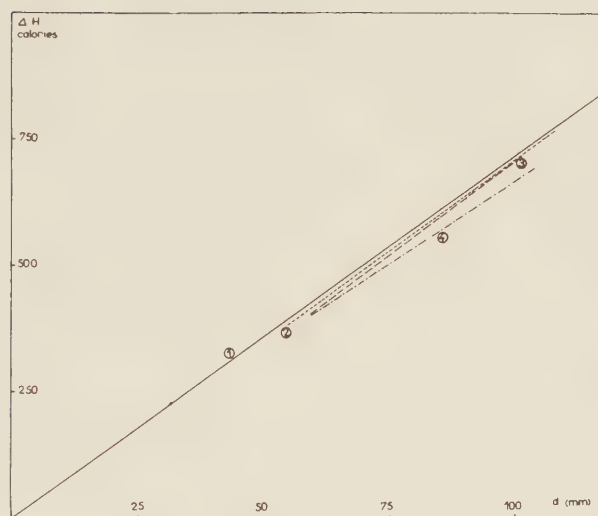


FIG. 11. — Etalonnage :

droite 1 établie avec Pt, Al_2O_3 , NaCl, AlF_6Na_3

droites 2, 3, 4 établies avec Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 respectivement.

TROISIEME PARTIE
=====

RESULTATS EXPERIMENTAUX

LES DIAGRAMMES DE PHASES SOLIDE - LIQUIDE

=====

A - LE DIAGRAMME TERNAIRE Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Li_2CO_3

Les produits utilisés sont des produits pour analyse (produits RP). Pour les trois composés Na_2CO_3 , K_2CO_3 et Li_2CO_3 , les paliers de solidification obtenus sont très horizontaux et les trois points de fusion sont les suivants :

Na_2CO_3 : 858 °C

K_2CO_3 : 898 °C

Li_2CO_3 : 723 °C

On constate que les deux premières valeurs sont les mêmes que celles de JANZ et LORENZ (3). Pour Li_2CO_3 , ces auteurs ont obtenu 726 °C. Les valeurs données par VOLKOWA (4) sont respectivement 860, 896, 732 °C. Pas plus que JANZ et LORENZ (3) nous n'avons retrouvé la transformation allotropique de Li_2CO_3 à 660 °C, signalée par VOLKOWA (4).

Une interpolation du diagramme ternaire au degré près nécessite une multiplication suffisante des points expérimentaux. Elle est faite à partir de 220 enregistrements de courbes de refroidissement.

1 - Etude du diagramme binaire Na_2CO_3 - Li_2CO_3

Le tracé de ce diagramme fait l'objet de la figure 12. Il est du type eutectique simple. Le point eutectique se situe à 43 % en poids de Li_2CO_3 et à la température de 500 °C. La cristallisation eutectique est observée sur tout le domaine de composition, et le diagramme de longueurs de paliers n'indique aucune solubilité à l'état so-

lide des deux carbonates. Nous observons comme JANZ et LORENZ la tendance de l'eutectique à cristalliser à température trop basse lorsqu'on se rapproche de Na_2CO_3 pur. Le point indifférent de EITEL et SKALIKS (10) n'a pas été retrouvé. C'est donc avec le diagramme de JANZ et LORENZ que le nôtre est en accord. La composition de 43 % en poids de Li_2CO_3 pour l'eutectique et la température de 500 °C coïncident exactement avec les valeurs de JANZ et LORENZ. Nous observons en plus une transformation à l'état solide à 400 °C, sur le côté Na_2CO_3 du diagramme.

2 - Etude du diagramme binaire Li_2CO_3 - K_2CO_3

Le tracé du diagramme est donné par la figure 13. Il comporte un point eutectique à 45 % en poids de Li_2CO_3 et à 490 °C. La cristallisation eutectique est observée à partir de ce point jusqu'à Li_2CO_3 pur. Du côté K_2CO_3 , on observe un point indifférent à 501 °C, qui correspond bien au composé KLiCO_3 indiqué par JANZ et LORENZ (2), puis un point eutectique à 500 °C pour 30 % de Li_2CO_3 . Ce diagramme est en accord avec celui de JANZ et LORENZ (3), et aussi avec celui de VOLKOWA (4).

3 - Etude du diagramme binaire Na_2CO_3 - K_2CO_3

Le tracé du diagramme est donné par la figure 14. On observe une discontinuité du liquidus à 33 % en poids de Na_2CO_3 (735 °C), confirmée par l'observation d'un second arrêt thermique sur les courbes de refroidissement. Mais la température correspondant à ce point est peu reproductible, ce qui indique que la transformation s'effectue difficilement. Par contre, on n'observe de cristallisation eutectique sur aucune des courbes de refroidissement, seulement un minimum de liquidus à 695 °C, pour 55 % en poids de Na_2CO_3 . Ce résultat est

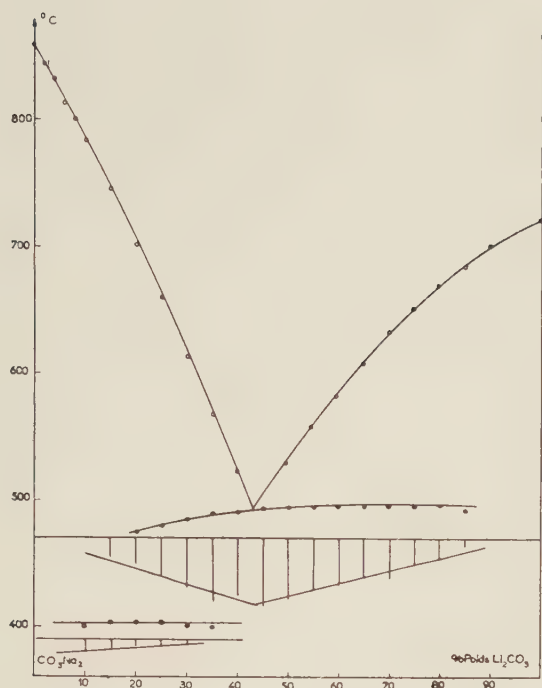


FIG. 12. — Diagramme binaire
 Na_2CO_3 - Li_2CO_3

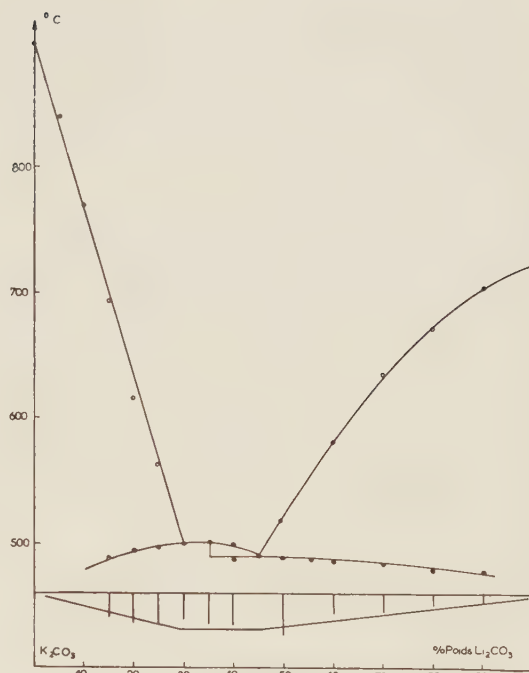


FIG. 13. — Diagramme binaire
 Li_2CO_3 - K_2CO_3

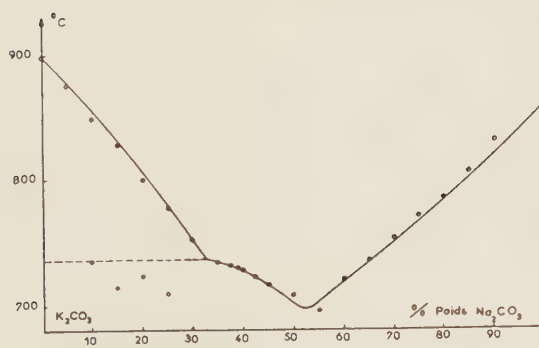


FIG. 14. — Diagramme binaire
 K_2CO_3 - Na_2CO_3

conforme à l'indication de JANZ et LORENZ (3) et de VOLKOWA (4) en ce qui concerne la solubilité à l'état solide des deux carbonates. Mais la discontinuité de liquidus à 33 % en poids de Na_2CO_3 n'a pas été observée par VOLKOWA.

En conclusion, on voit qu'aucun des trois diagrammes que nous obtenons n'est en accord avec le diagramme correspondant de VOLKOWA (4). Par contre, les diagrammes $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ que nous obtenons sont en bon accord avec ceux de JANZ et LORENZ (4). C'est donc finalement à celui de JANZ et LORENZ que notre diagramme ternaire pourra être le plus utilement comparé.

4 - Le diagramme ternaire ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$)
(fig. 15)

D'après les tracés précédents de diagrammes binaires, on doit s'attendre à retrouver dans le diagramme ternaire les trois champs de cristallisation indiqués par JANZ et LORENZ (3) à savoir celui de Li_2CO_3 , celui de LiKCO_3 et celui de la solution solide $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Mais la discontinuité du diagramme binaire $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ fait prévoir un quatrième champ de cristallisation dans l'angle K_2CO_3 , contigu à ceux de LiKCO_3 et de la solution solide $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$.

On remarque qu'un début de ligne péritectique figure sur le diagramme de VOLKOWA (fig. 1), mais comme cet auteur n'a pas observé la discontinuité du diagramme binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, cette ligne n'est pas prolongée par VOLKOWA jusqu'à la limite du triangle.

L'ensemble du diagramme ternaire a été déterminé à l'aide de 171 courbes de refroidissement (en plus de celles ayant servi à déterminer les diagrammes binaires, correspondant à 171

compositions régulièrement réparties dans le triangle. On constate que les points de liquidus sont toujours très nets quelle que soit la composition étudiée. A partir des points de liquidus obtenus, ont été d'abord tracées les coupes à % de K_2CO_3 constant, de 5 en 5 % de K_2CO_3 , et de même pour Li_2CO_3 et Na_2CO_3 (fig. 16,17,18).

a) recherche du point eutectique ternaire

La localisation du point eutectique ternaire est réalisée sans difficulté à l'aide des coupes à % de K_2CO_3 constant. Jusqu'à 35 % de K_2CO_3 , ces coupes ne se composent que de deux branches dont l'intersection donne avec précision un point de la ligne EI (fig.15). A partir de 40 % les coupes comportent une troisième branche intermédiaire passant par un maximum. Les coupes jusqu'à 35 % de K_2CO_3 donnent ainsi directement le tracé de la ligne EI jusqu'à un point voisin du point eutectique ternaire. Celui-ci se trouve ainsi localisé entre 35 et 40 % en poids de K_2CO_3 , entre 30 et 35 % en poids de Na_2CO_3 et entre 30 et 35 % en poids de Li_2CO_3 .

De même, les coupes à % de Na_2CO_3 constant, de 5 à 20 %, comportent une première branche très abrupte sur le côté riche en Li_2CO_3 , aboutissant à une première discontinuité très nette. Cette discontinuité donne manifestement un point de la ligne FI. Cinq points de cette ligne sont ainsi déterminés avec une bonne précision. L'intersection des lignes EI et FI donne comme coordonnées du point eutectique ternaire :

Na_2CO_3	31,5 % en poids
K_2CO_3	36 % en poids
Li_2CO_3	32,5 % en poids.

Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par JANZ et LORENZ (3).



FIG. 15. — Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Li_2CO_3

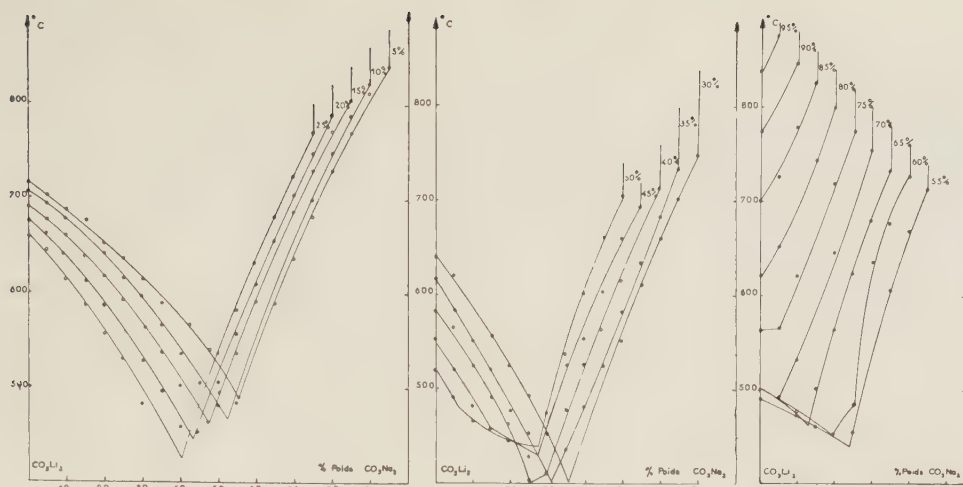


FIG. 16. — Coupes à % poids K_2CO_3 constant

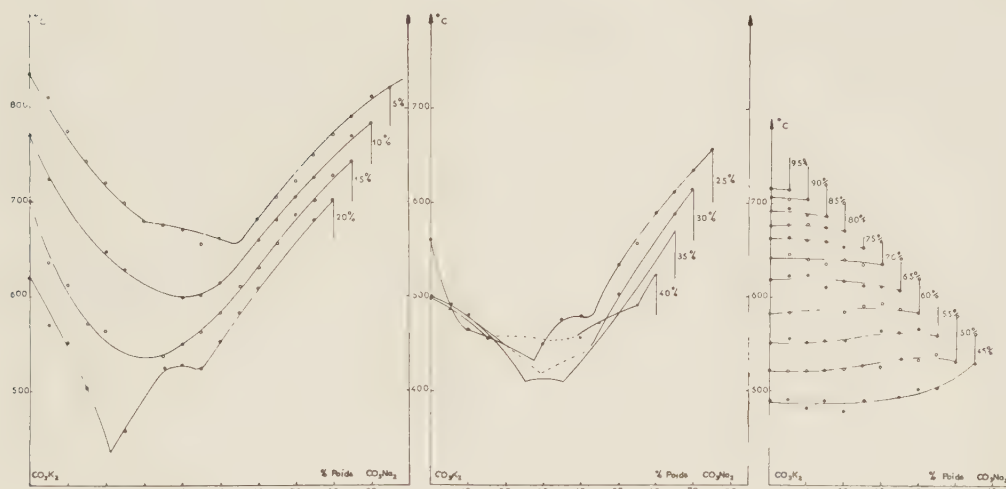


FIG. 17. — Coupes à % poids Li_2CO_3 constant

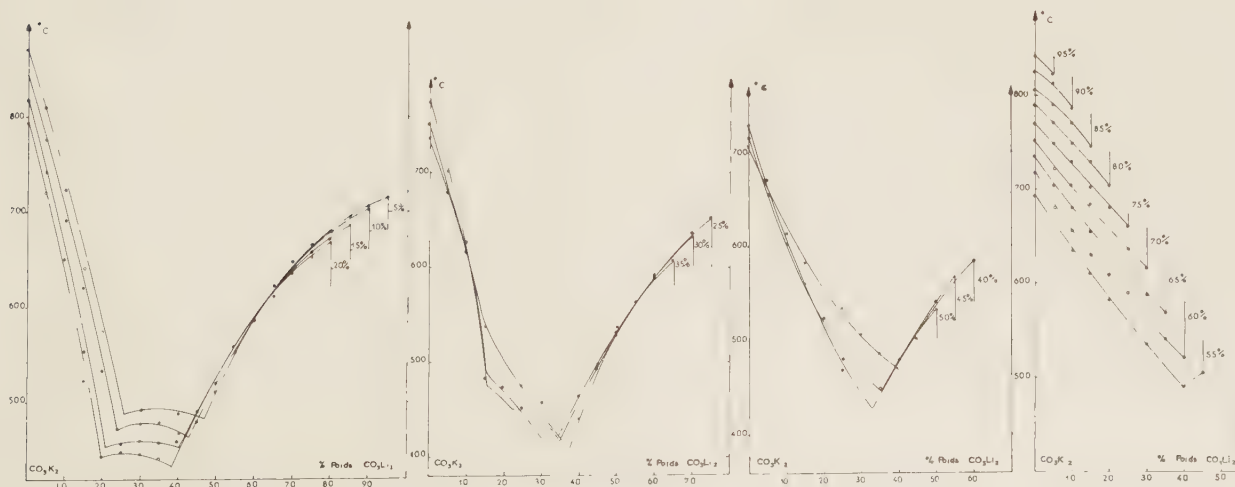


FIG. 18. — Coupes à % poids Na_2CO_3 constant

On verra plus loin que la température est décroissante le long de la ligne HI tout comme le long des lignes EI et FI, ce qui confirme que I est bien un point eutectique ternaire. Les courbes de température le long des lignes EI et FI peuvent être obtenues graphiquement à partir des coupes à % de K_2CO_3 constant et à % de Na_2CO_3 constant, jusqu'ici considérées. Leur extrapolation aux coordonnées de l'eutectique ternaire indique que la température de fusion correspondante est comprise entre 390 et 392 °C. Or le palier de cristallisation eutectique ternaire est observé sur toutes les courbes de refroidissement, sans surfusion. La température correspondante se situe toujours entre 391 et 396 °C, la valeur moyenne de 393 °C étant la plus fréquente, et la valeur 396 °C n'étant qu'exceptionnelle. C'est notamment 393 °C que l'on obtient lorsque la composition initiale est voisine de celle de l'eutectique ternaire, et que les paliers de cristallisation sont les plus longs et les plus horizontaux. Cette valeur de 393 °C est en bon accord avec celle de VOLKOWA (4) (392 °C), et assez voisine de celle de JANZ et LORENZ (3) (397 °C).

b) Région de cristallisation de Li_2CO_3 2...3

Les branches des coupes, soit à % de Na_2CO_3 constant, soit à % de K_2CO_3 constant, correspondant à la région AEIF (région de cristallisation de Li_2CO_3), ne font pas apparaître de points aberrants. Elles permettent une interpolation des isothermes au degré près. D'autre part, sur chacun des enregistrements de courbes de refroidissement obtenus pour cette région, on observe en plus du point de cristallisation primaire et du point de cristallisation de l'eutectique ternaire, le point correspondant à la ligne binaire, soit EI, soit FI, selon que la composition initiale se trouve au-dessous ou au-dessus de la ligne AI. Les températures correspondantes coïncident toujours avec

celles qui ont été précédemment déterminées graphiquement, l'écart ne dépassant jamais 5 °C. On vérifie ainsi que Li_2CO_3 n'entre pas en solution solide avec les deux autres composants du système.

c) Région de cristallisation du composé LiKCO_3
3

C'est la région GHIF du diagramme (fig.15). La composition LiKCO_3 est indiquée par le point N. Les coupes à % de Na_2CO_3 constant (5, 10, 15, 20 %) permettent la détermination de quatre points de la ligne eutectique partant de G (ligne GH), avec autant de précision que pour les lignes FI et EI. On constate bien que la température est décroissante dans le sens GH. L'examen des coupes à % de K_2CO_3 constant entre 40 et 55 % permet aussi de vérifier l'existence de la portion HI, mais sans la situer avec précision. On ne peut que confirmer la décroissance de la température dans le sens HI. La ligne HI a pu être cependant située avec précision par l'interpolation du réseau d'isothermes des régions CDHE et GHIF. Les discontinuités des isothermes sont nettes.

L'examen détaillé des différents arrêts thermiques de chacune des courbes de refroidissement donne le résultat suivant :

- les courbes de refroidissement correspondant aux compositions comprises dans le triangle NFI présentent trois discontinuités, dont celle correspondant à la cristallisation eutectique ternaire. La température indiquée par le second point correspond bien à celle du point

de la ligne eutectique que l'on déduit graphiquement en prenant le point N comme sommet.

- l'examen des courbes de refroidissement des compositions du domaine NGHI donne des résultats analogues, en considérant la ligne GHI au lieu de la ligne FI. On note simplement dans ce domaine la tendance de la

cristallisation de l'eutectique ternaire à apparaître à une température plus élevée (408 à 410 °C).

L'interpolation du réseau d'isothermes de la région GHIF fait apparaître une pente très faible. Le point indifférent des coupes à % de Na_2CO_3 constant, net au voisinage de N, s'estompe peu à peu au fur et à mesure du déplacement vers la ligne HI.

d) Région de cristallisation de K_2CO_3
.....2...3

Le tracé des isothermes de part et d'autre de la ligne DH fait apparaître des discontinuités très nettes dans la portion HH', qui révèlent l'existence d'un point ternaire H (voir diagramme de VOLKOVA (3)) auquel on pouvait d'ailleurs s'attendre, puisqu'une discontinuité E sur le diagramme binaire $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ a été reconnue. Il apparaît toutefois que les discontinuités des isothermes sont peu marquées vers le milieu de la ligne DH.

L'examen des courbes de refroidissement permet de distinguer deux régions dans le quadrilatère BGHD.

- triangle BGH

Les courbes comportent trois arrêts thermiques, dont le point de cristallisation de l'eutectique ternaire, qui apparaît vers 405 °C. La température correspondant à la cristallisation de l'eutectique binaire est bien celle que l'on déduit de la ligne GH, en prenant B comme sommet.

- triangle BDE

Les courbes de refroidissement comportent maintenant quatre arrêts thermiques, dont deux sont des points fixes : le dernier à 400 °C (cristallisation de l'eutectique ternaire), le troisième qui apparaît entre 435 et 445 °C, et qui semble ne pouvoir correspondre qu'au

point H. Le second varie avec la composition, et lorsqu'on prend le point B comme sommet, on constate que la température est bien décroissante dans le sens DH, mais sans qu'on obtienne cependant d'accord précis avec la température obtenue par l'interpolation du réseau d'isothermes. On constate aussi que la longueur du palier correspondant au point H augmente lorsque l'intersection de la droite issue de B avec la ligne DH se rapproche du point H, et qu'en même temps le second arrêt thermique devient moins accentué.

e) La région DHIEC
.....

Le réseau d'isothermes de la région DHIEC s'interpole lui-aussi avec précision sans difficulté. La vallée amorcée par le minimum de liquidus M du binaire $K_2CO_3 - Na_2CO_3$ s'estompe au fur et à mesure que l'on s'écarte de M. L'examen des arrêts thermiques des courbes de refroidissement fait distinguer trois régions :

- le triangle CIE

Les courbes comportent trois arrêts thermiques, dont le point eutectique ternaire, et l'arrêt intermédiaire s'effectue à une température correspondant bien à celle indiquée par la ligne EI lorsqu'on prend le point C comme sommet.

- le triangle CHI

Les courbes de refroidissement ne comportent plus que deux arrêts thermiques : le point de cristallisation primaire, et un point à 393 ± 5 °C, qui correspond donc à la cristallisation de l'eutectique ternaire.

- le triangle CHD

On retrouve à nouveau trois arrêts thermiques. Le second apparaît à température sensiblement constante (entre 449

et 454 °C), et correspondrait donc au point H. De même, le troisième apparaît toujours entre 389 et 396 °C, et semble correspondre à la cristallisation eutectique ternaire.

B - INFLUENCE DE L'ADDITION D'UN HYDROXYDE ALCALIN SUR LA TEMPERATURE DE CRISTALLISATION DU MELANGE EUTECTIQUE TERNAIRE.

La formation d'hydroxyde alcalin se produit pendant le fonctionnement des piles utilisant un combustible hydrogéné. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence de l'addition d'hydroxyde alcalin sur le point de cristallisation de la composition eutectique ternaire. Plus précisément, les mesures ont porté sur la composition suivante:

Na_2CO_3	33,4 % en poids
K_2CO_3	34,5 % en poids
Li_2CO_3	32,1 % en poids

Les résultats sont donnés par la figure 19, en portant en abscisse le % en poids d'hydroxyde ajouté, la différence à 100 étant toujours le % poids du mélange des trois carbonates dans la proportion ci-dessus. On constate que l'addition de LiOH fait d'abord baisser la température de cristallisation, qui remonte ensuite vers le point de fusion de LiOH pur. Pour la soude et la potasse, au contraire, la température de cristallisation s'élève dès les faibles teneurs en hydroxyde, et passe par un maximum à température relativement élevée (vers 600 °C), avant de redescendre vers le point de fusion de l'hydroxyde pur.

C - LE DIAGRAMME TERNAIRE Na_2CO_3 - Na_2O - NaOH

L'étude de ce diagramme a dû être limitée à une te-

neur en oxyde de sodium de 25 % en poids, à cause de l'agressivité de Na_2O à concentration élevée. Na_2CO_3 et NaOH sont des produits pour analyse (produits R.P.). La soude contenant cependant 1,5 mole % de Na_2CO_3 , des corrections de concentration sont effectuées en vue du tracé final du diagramme.

L'oxyde Na_2O a été fourni par la société Degussa. Il est certifié à 98 % de Na_2O , les impuretés étant Na_2O_2 : 1 %, Na métal : 0,1 %, Na_2CO_3 : 0,4 %. L'analyse effectuée par nos soins nous a donné une valeur voisine en ce qui concerne Na_2O_2 (1,5 %). Par contre nous n'avons décelé ni carbonate, ni métal.

Le point de fusion de NaOH obtenu est 320 °C, en accord avec la valeur donnée par la littérature (2). Celui de Na_2CO_3 est 858 °C (voir plus haut). Quant à celui de Na_2O , il n'a pas pu être mesuré faute de matériaux résistant à la corrosion. La magnésie, l'oxyde de beryllium, l'alumine, le nickel, le graphite, le Molybdène, ont été essayés sans succès.

Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - Na_2O - NaOH (limité à 25 % poids de Na_2O) a été interpolé à partir de 110 enregistrements de courbes de refroidissement. Les trois diagrammes binaires seront d'abord décrits.

1 - Le diagramme binaire Na_2CO_3 - NaOH (fig. 20)

Ce diagramme a été déterminé en entier. Il comporte un point eutectique à 17 % en poids de Na_2CO_3 , la température correspondante étant 283 °C. Nous n'avons recherché la cristallisation eutectique que jusqu'à 50 % de Na_2CO_3 . Aux concentrations en Na_2CO_3 supérieures, l'écart de température entre le point de cristallisation primaire et l'eutectique devient en effet trop grand.

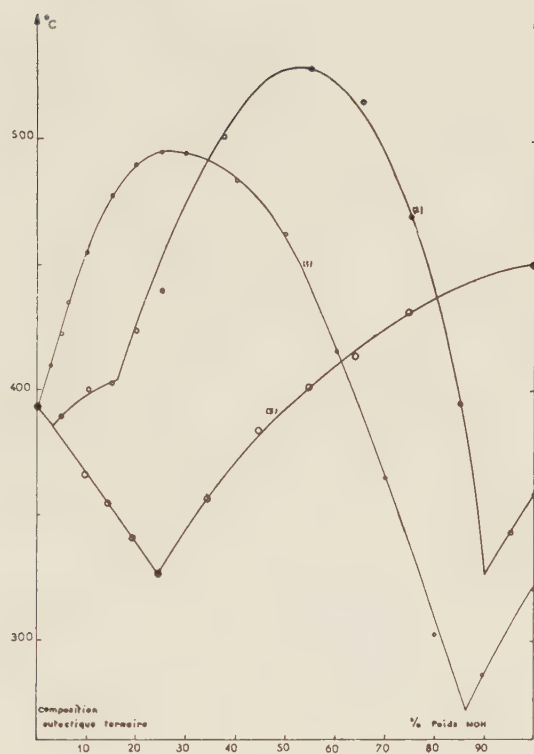


FIG. 19. — Liquidus des coupes

p % poids MOH, (100 - p) % poids du
 mélange Na_2CO_3 33,4 % poids
 K_2CO_3 34,5 % poids
 Li_2CO_3 32,1 % poids
 (1) NaOH
 (2) KOH
 (3) LiOH

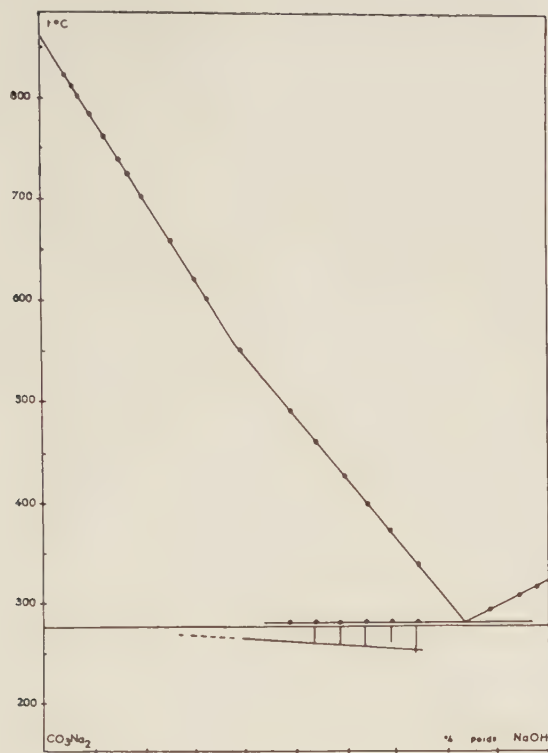


FIG. 20. — Le diagramme binaire Na_2CO_3 - NaOH

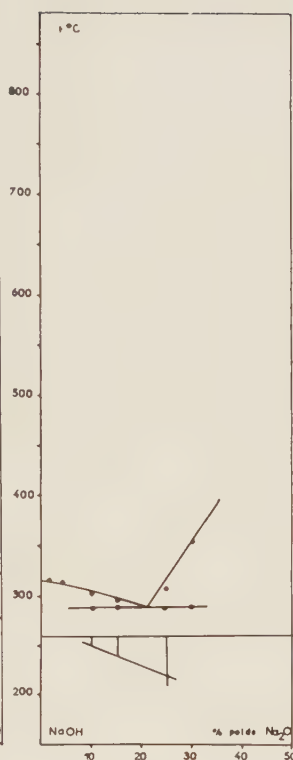


FIG. 21
Le diagramme binaire NaOH - Na_2O

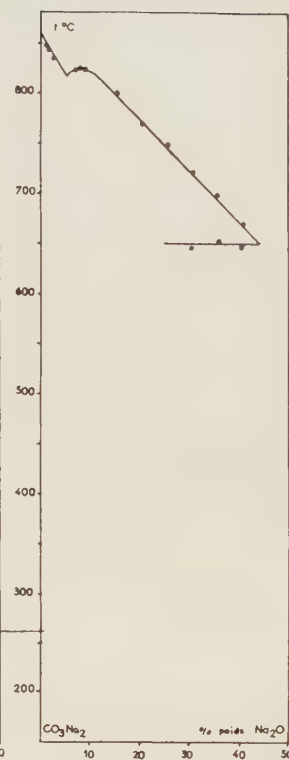


FIG. 22
Le diagramme binaire Na_2CO_3 - Na_2O

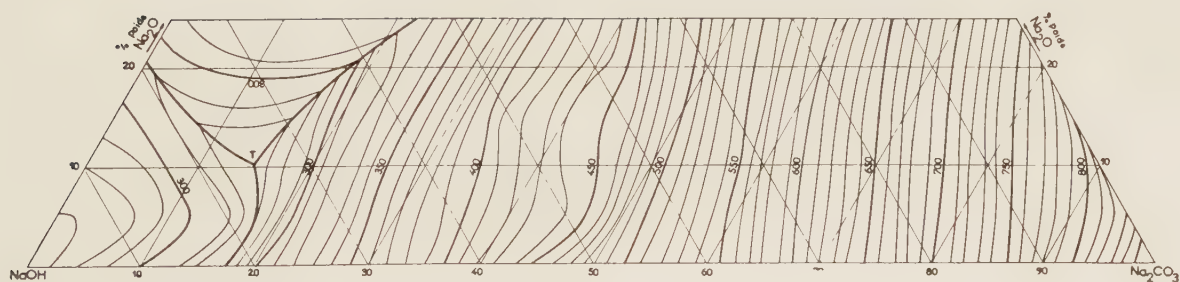


FIG. 23. — Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - NaOH - Na_2O

Le liquidus Na_2CO_3 présente un changement de pente vers 65 % de Na_2CO_3 . Le diagramme de longueurs de paliers de cristallisation eutectique ne fait pas apparaître de solution solide.

2 - Le diagramme binaire Na_2CO_3 - Na_2O

Ce diagramme fait l'objet de la figure 21. Malgré la corrosion du creuset et du protégé-couple en alumine, il a pu être déterminé jusqu'à 45 % de Na_2O . Un point indifférent apparaît à 8 % de Na_2O , la température correspondante étant 824 °C. Ce point indifférent qui correspondrait au composé $6 \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ est compris entre deux points eutectiques, le premier se situant à 6 % de Na_2O et 822 °C, et le second à 45 % de Na_2O et 650 °C.

3 - Le diagramme binaire NaOH - Na_2O (fig. 22)

Ce diagramme a été déterminé jusqu'à 35 % en poids de Na_2O . Il présente un point eutectique à 21 % de Na_2O , la température correspondante étant 296 °C.

4 - Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - Na_2O - NaOH

Le diagramme ternaire, déterminé jusqu'à 25 % en poids de Na_2O , fait apparaître un point eutectique ternaire à la composition :

Na_2CO_3	15 % en poids
Na_2O	10 % en poids
NaOH	75 % en poids

La température de cristallisation eutectique est 283 °C.

D - CRYOMETRIE DANS Na_2CO_3 FONDU

Les corps dissous utilisés sont NaCl , LiCl , KCl , BaCl_2 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , Na_2O et Na_2O_2 . Les diagrammes $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ont été décrits ci-dessus. L'étude des diagrammes binaires de NaCl , LiCl , KCl , BaCl_2 , KOH et Na_2O_2 avec Na_2CO_3 est faite depuis Na_2CO_3 pur jusqu'au point eutectique.

La recherche du point de cristallisation eutectique est systématiquement effectuée pour toutes les solutions étudiées, (sauf pour KOH et Na_2O_2 , voir ci-dessous), afin de reconnaître l'ampleur des solubilités à l'état solide par le tracé des diagrammes de longueurs de paliers.

1 - Diagrammes binaires $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$,

 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{LiCl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{BaCl}_2$.

Ces diagrammes font l'objet de la figure 23. Les chlorures ont été choisis comme corps dissous parce que leur dissociation ne pouvait qu'être complète et vraisemblablement sans formation d'anions complexes.

Il apparaît qu'aucun de ces diagrammes n'indique de solubilité à l'état solide, la cristallisation eutectique s'effectuant à température bien constante sur tout le domaine de composition étudié. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

corps dissous	T de cristallisation eutectique °C	poids % de corps dissous dans la composition eu - tectique
NaCl	638	37,5
LiCl	590	17,5
KCl	574	43,5
BaCl ₂	590	36,5

2 - Diagramme Na₂CO₃ - KOH

L'étude du liquidus du diagramme Na₂CO₃ - KOH (fig. 24) a été limitée à 20 % de KOH à cause du trop grand écart de température entre les deux points de fusion des deux corps purs (500 °C environ). Nous n'avons pas non plus recherché systématiquement, et pour la même raison la cristallisation eutectique. Elle ne l'a été que pour 15 % de KOH. Elle se situe au voisinage de 270 °C.

3 - Diagramme Na₂CO₃ - Na₂O₂

Na₂O₂ est le produit MERCK pour analyse. Son point de fusion observé sous azote est 647 °C, alors que sous oxygène il est de 657 °C. Le diagramme Na₂CO₃ - Na₂O₂ (fig. 24) a été déterminé sous atmosphère d'azote. On peut admettre en effet que pour la portion riche en Na₂CO₃ (la seule qui nous intéresse ici), le remplacement de l'oxygène par l'azote ne peut avoir qu'une influence faible, et d'autant plus faible qu'on s'approche de Na₂CO₃ pur.

Au cours de la détermination du liquidus Na₂CO₃, nous n'avons jamais observé de dégagement gazeux à la surface du bain en fusion. Ce dégagement n'a été observé que pour Na₂O₂ pur, aussi bien sous azote que sous oxygène d'ailleurs, mais seulement lorsque le pro-

duit était porté à 700 °C , et jamais au voisinage du point de fusion.

Le diagramme présente un point eutectique à 70 % en poids de Na_2O_2 , la température correspondante étant 562 °C. On observe également un point indifférent à 60 % de Na_2O_2 , à 603 °C. Nous ne retiendrons, pour l'étude cryométrique, que la portion de liquidus allant de Na_2CO_3 pur à la première discontinuité.

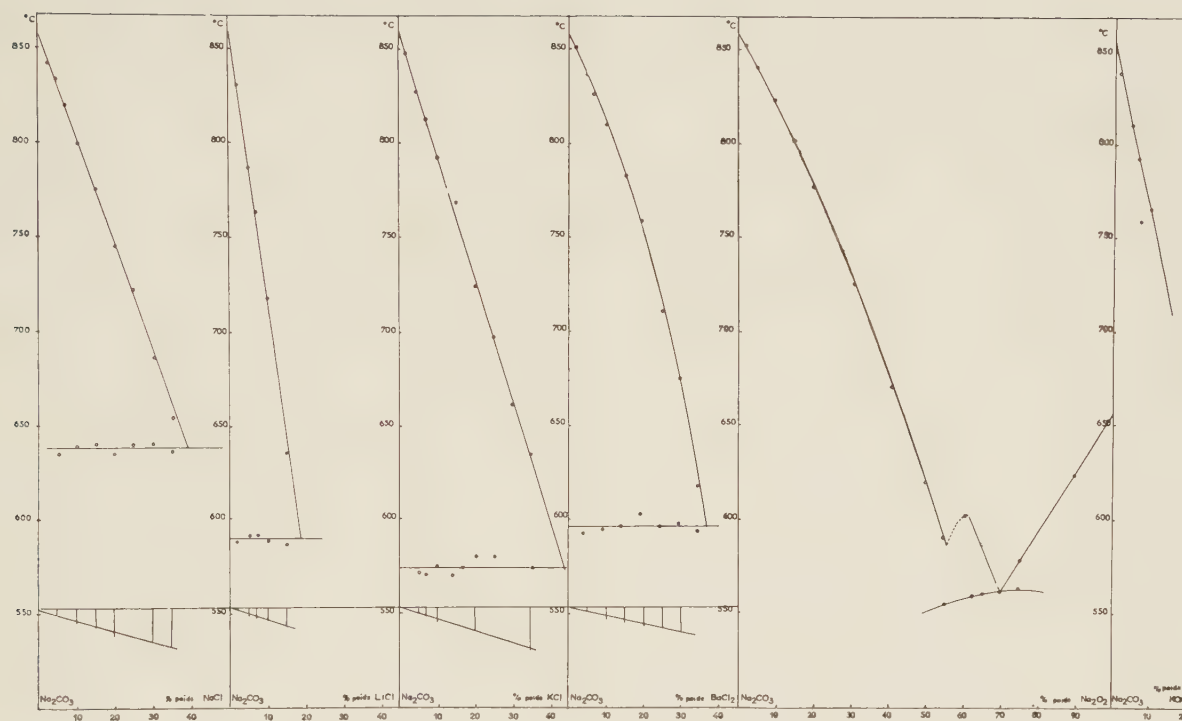


FIG. 24. — Diagrammes binaires Na_2CO_3 - NaCl , Na_2CO_3 - LiCl , Na_2CO_3 - KCl , Na_2CO_3 - BaCl_2 , Na_2CO_3 - Na_2O_2 , Na_2CO_3 - KOH .

ENTHALPIES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DES
CARBONATES DE LITHIUM, SODIUM, POTASSIUM ET DE LEUR COM-
POSITION EUTECTIQUE TERNAIRE.

I - ETUDE DE Na_2CO_3

Les résultats obtenus avec Na_2CO_3 figurent dans le tableau VI, et leur comparaison avec ceux de JANZ (32) est donnée par la figure 25 .

TABLEAU VI
Mesures relatives à Na_2CO_3

T (°C)	372	414	439	462	468	480	500	534
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	11,65	13,85	14,35	15,30	15,90	16,80	17,50	19,40
T (°C)	575	624	682	720	750	806	836	845
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	20,50	22,90	24,30	26,30	28,00	29,20	31,30	33,30
T (°C)	372	882	912	958	994	1049		
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	36,20	40,50	43,00	42,70	44,40	47,00		

On constate que le décalage des deux courbes est systématique , les valeurs obtenues par JANZ étant inférieures aux nôtres. L'écart maximum observé est de 3 % à l'état solide, de 4 % à l'état liquide. Notre courbe fait nettement apparaître un changement d'état allotropique à 445 °C, déjà signalé par POPOV (37), et que cet auteur situe entre 440 et 460 °C. La chaleur de transformation correspondante

est de 0,5 kcal/mole environ. Quant à la chaleur de fusion, obtenue en mesurant la variation d'ordonnée au point de fusion, il apparaît qu'elle ne peut pas être obtenue avec autant de précision que les enthalpies elles-mêmes (erreur double). Nous obtenons une valeur très voisine de 8000 cal/mole, sensiblement supérieure à celle donnée par JANZ (6700 cal/mole).

II - ETUDE DE K_2CO_3

Les résultats obtenus avec K_2CO_3 sont donnés par le tableau VII et la figure 26.

TABLEAU VII

Mesures relatives à K_2CO_3

T (°C)	480	507	534	616	656	698	716	731	740
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	18,1	18,6	20,3	23,0	24,1	25,1	25,5	26,8	27,3
T (°C)	746	750	765	770	779	789	802	804	807
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	27,0	27,8	29,2	29,3	29,4	29,8	29,9	29,6	30,0
T (°C)	817	830	846	854	865	870	880	898	905
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	31,4	31,7	32,6	33,4	33,5	33,4	33,0	41,2	40,9
T (°C)	922	957	980	997	1033				
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	43,6	44,0	45,5	48,3	47,9				

Comme dans le cas de Na_2CO_3 , les valeurs obtenues par JANZ (32) sont systématiquement inférieures aux nôtres. L'écart est de 2,5 % entre 700 et 850 °C, de 2 % au-dessus du point de fusion. Il s'accroît encore aux températures inférieures à 700 °C.

La valeur de l'enthalpie de fusion que nous obtenons est cependant voisine de celle obtenue par JANZ (6,5 kcal/mole environ).

III - ETUDE DE Li_2CO_3

=====

Les résultats obtenus pour Li_2CO_3 sont donnés par le tableau VIII et la figure 27.

TABLEAU VIII

Mesures relatives à Li_2CO_3

T (°C)	399	441	491	538	591	615	672	698	705	715
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	12,4	13,4	15,9	17,2	19,8	21,3	23,7	24,5	26,0	28,5
T (°C)	726	736	748	765	772	795	798			
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	35,7	35,4	37,1	37,0	37,4	40,0	41,0			

Les valeurs de JANZ (32) sont encore systématiquement inférieures aux nôtres. La différence n'étant que de 3 % pour l'état liquide, mais devenant très importante à l'état solide, et d'autant plus que l'on s'approche du point de fusion. La valeur de l'enthalpie de fusion obtenue par JANZ (10,7 kcal/mole) est supérieure à la nôtre, voisine de 9 kcal/mole.

IV - ETUDE DE LA COMPOSITION EUTECTIQUE TERNAIRE

Les résultats obtenus pour la composition eutectique ternaire sont donnés par le tableau IX et la figure 28.

TABLEAU IX

Mesures relatives à la composition eutectique ternaire

T (°C)	275	297	335	350	415	426	485	515	590
$H_T - H_{298}$ kcal/mole	6,7	8,0	9,5	10,2	19,9	19,9	22,7	26,5	26,7

Au contraire des trois carbonates purs , il y a accord avec les résultats de JANZ (32). L'enthalpie de fusion est voisine de 6,5 kcal/mole de mélange.

V - DISCUSSION DES RESULTATS

Des sources d'erreur possibles étaient l'attaque du platine et la décomposition thermique ou la vaporisation des carbonates, dont JANZ, NEUENSCHWANDER et KELLY (32) s'affranchissaient en opérant en capsule de platine soudée, gainée intérieurement par un alliage Au-Pd. Ces erreurs ont été étudiées en maintenant pendant une heure à 900 °C à l'air en creuset de platine des masses de 5 g de chacun des trois carbonates. Les pertes de poids suivantes ont été observées : 3,2 % pour Li_2CO_3 , 1 % pour K_2CO_3 , 1,6 % pour Na_2CO_3 . Par contre, aucune perte de poids des creusets de platine n'a été constatée au dixième de mg près. Il apparaît donc que l'attaque du platine est complètement négligeable pendant le temps des déterminations calorimétriques. D'autre part, compte tenu du fait que la surface libre des échantillons est beaucoup plus faible dans la capsule de platine que dans les creusets à l'aide desquels ont été faites les mesures de perte de poids, que 900 °C est une température rarement dépassée au cours des mesures d'enthalpie, et que le temps de chauffage est toujours très inférieur à une heure, il est certain que les erreurs sont en réalité beaucoup plus faibles que celles qu'indiqueraient les pertes de poids ci-dessus. Ces erreurs seraient de toute façon par défaut, et elles ne pourraient pas, par conséquent, rendre compte de l'écart systématique observé avec les valeurs de JANZ (32) qui sont toutes inférieures aux nôtres.

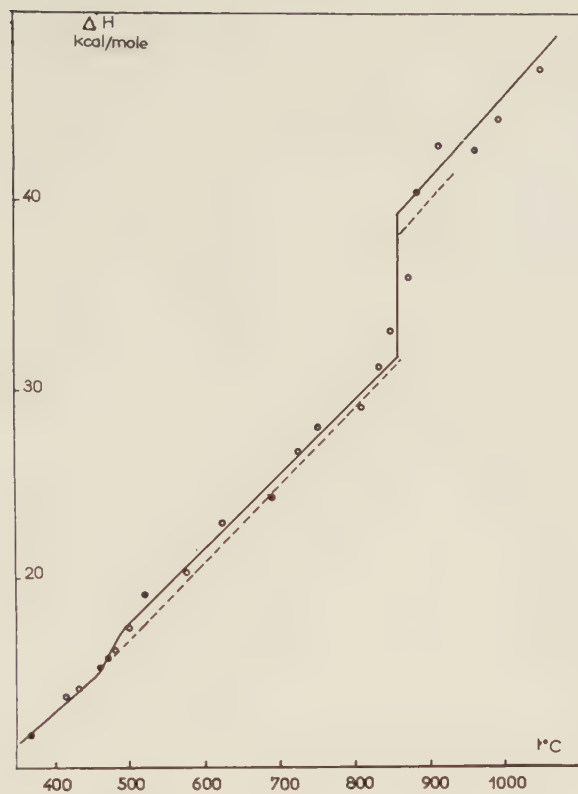


FIG. 25. — Courbe d'enthalpie de Na_2CO_3

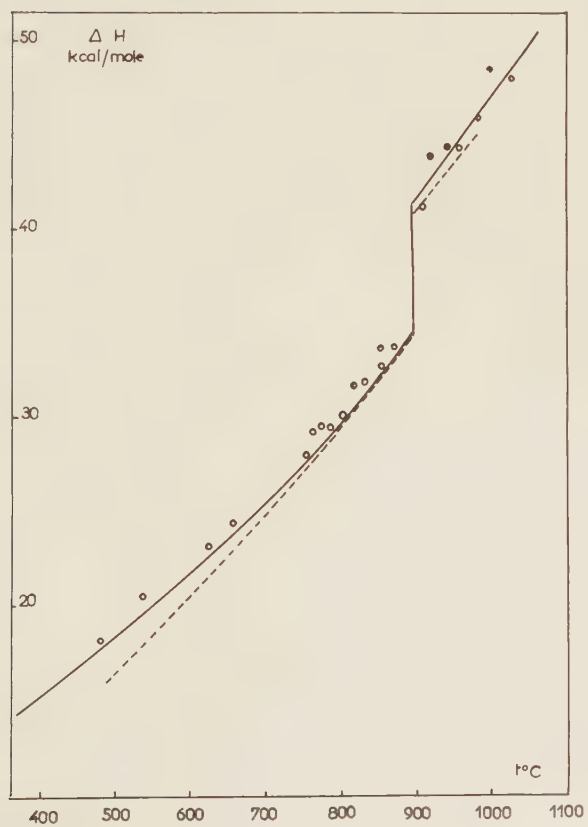


FIG. 26. — Courbe d'enthalpie de K_2CO_3



FIG. 27. — Courbe d'enthalpie de Li_2CO_3

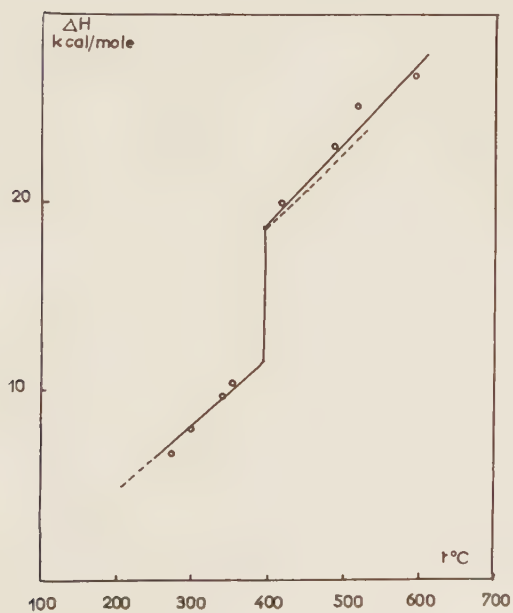


FIG. 28. — Courbe d'enthalpie de la composition eutectique ternaire

VI - REMARQUES SUR LES COURBES D'ENTHALPIE DES TROIS CARBONATES

1) En retraçant les courbes d'enthalpie des trois carbonates et de la composition eutectique ternaire sur une seule figure (fig. 29), il apparaît que les capacités calorifiques molaires à l'état solide sont du même ordre.

2) Les enthalpies et les entropies de fusion croissent lorsque la taille du cation diminue.

TABLEAU K

	rayon du cation A	L_f° kcal/mole	S_f° (cal/0°mole)
K_2CO_3	1,33	6,5	5,55
Na_2CO_3	0,95	8	7,06
Li_2CO_3	0,60	9	9,03

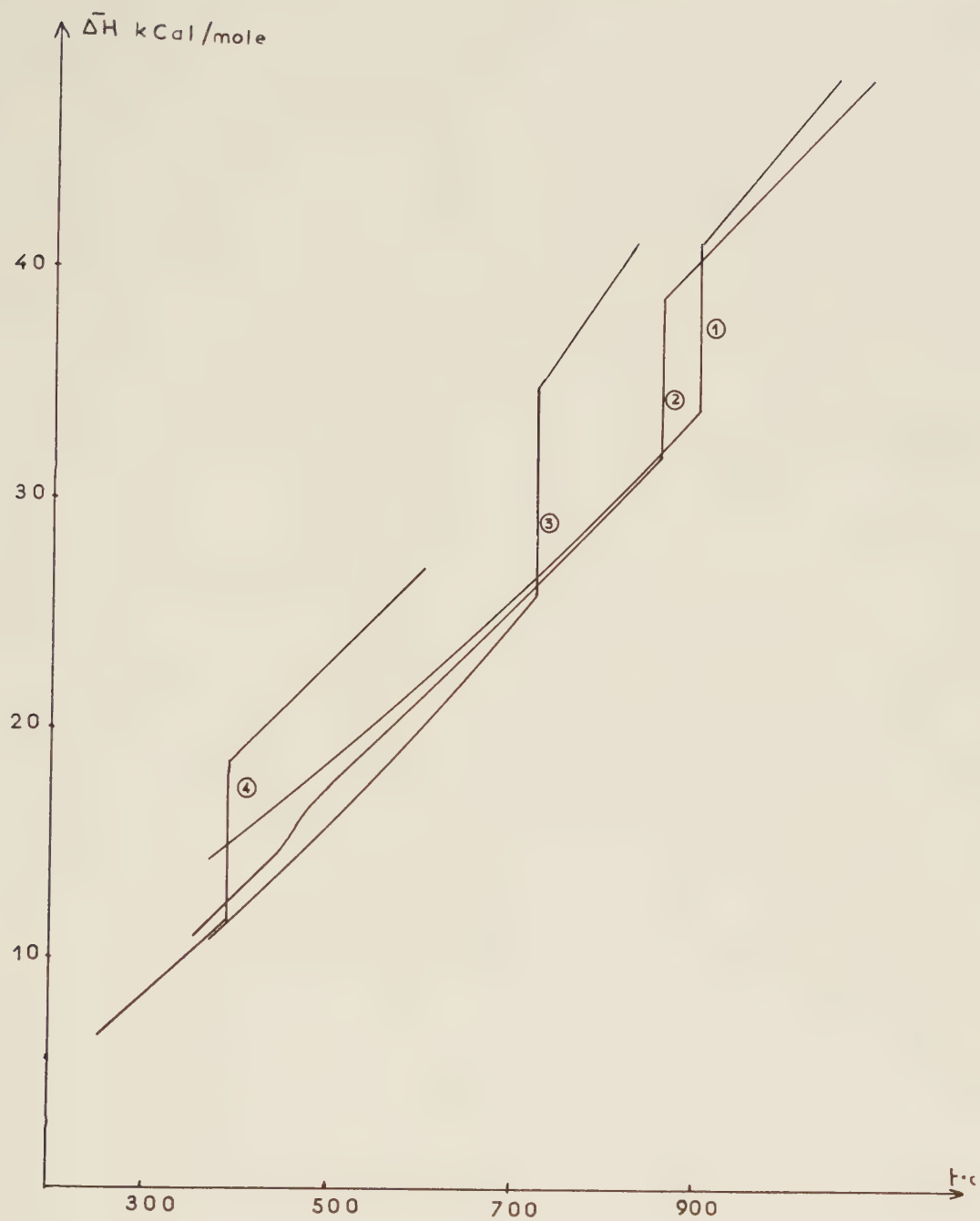


FIG. 29. — Courbes d'enthalpie de K₂CO₃ 1
 Na₂CO₃ 2
 Li₂CO₃ 3
 composition eutectique ternaire 4

QUATRIEME PARTIE
=====

ETUDE CRYOMETRIQUE DES SOLUTIONS DE CHLORURES,
CARBONATES, HYDROXYDES ET OXYDE DE SODIUM DANS
LE CARBONATE DE SODIUM FONDU.

L'étude cryométrique des différentes solutions de chlorures, carbonates, hydroxydes et oxyde de sodium dans Na_2CO_3 fondu a été entreprise dans le but :

1) de déterminer la chaleur de fusion de Na_2CO_3 et de comparer la valeur ainsi obtenue à celle qui a été mesurée par calorimétrie (voir -ci-dessus).

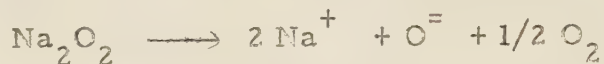
2) de reconnaître les espèces ioniques provenant de la dissociation des électrolytes dissous. La méthode est la même que celle qui a été précédemment utilisée dans les cas de mélanges à base de cryolithe (43), et il apparaît que l'idéalité définie par TEMKIN constitue ici encore un modèle satisfaisant pour l'étude thermodynamique des solutions.

Les composés dissous utilisés sont NaCl , KCl , LiCl , BaCl_2 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , Na_2O et Na_2O_2 . Les liquidus Na_2CO_3 des différents diagrammes binaires ont été donnés précédemment.

I - RECONNAISSANCE DES ESPECES IONIQUES PROVENANT DE LA DISSOCIATION DES SELS DISSOUS

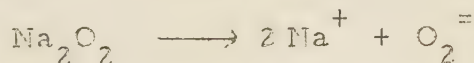
Pour compter les particules résultant de l'ionisation d'un sel dissous, il suffit (43) de tracer les courbes $\frac{\Delta T}{x_2}$ (x_2 fraction molaire du corps dissous), en fonction de ΔT . On obtient la figure 30, et le tableau XI. L'extrapolation à la limite donne une valeur sensiblement égale à 250 pour NaCl , NaOH , Na_2O , Na_2O_2 , tandis qu'on obtient une valeur voisine du double pour Li_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH , KCl , LiCl , et une valeur voisine du triple pour BaCl_2 . Les rapports 1, 2, 3 obtenus correspondent bien au nombre d'ions étrangers à ceux du solvant introduits par le corps dissous (un ion non commun pour NaOH ,

NaCl, Na₂O, deux ions non communs pour K₂CO₃, Li₂CO₃, KCl, LiCl, KOH, trois ions non communs pour BaCl₂). Le résultat concernant KCH confirme la possibilité d'existence d'ions CH⁻ dans le milieu de carbonates fondus. Par contre, le résultat relatif à Na₂O₂ reste inexpliqué. On peut imaginer les deux schémas d'ionisation suivants :



(mais le dégagement d'oxygène n'a pas été visible)

soit



(ion complexe O₂⁻ a priori peu probable).

II. - DETERMINATION DE LA CHALEUR DE FUSION DE Na₂CO₃

Les courbes $\frac{\Delta T}{x_2}$ en fonction de ΔT précédentes ne sont cependant pas suffisantes(3) pour obtenir par extrapolation une valeur précise de la chaleur de fusion de Na₂CO₃, par l'équation

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{x_2} = \frac{RT^2}{Lf}$$

En effet, il apparaît que même pour des valeurs de x₂ déjà grandes, l'erreur relative sur ΔT déterminé au degré près, est trop importante. Les courbes $\frac{\Delta T}{x_2} = f(\Delta T)$ ne peuvent servir qu'à compter les ions. Mais une valeur plus précise peut être obtenue comme en (2), en appliquant l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR sous la forme

$$\text{Log } x_1 = f \left[\sqrt{\frac{Lf}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \right]$$

(négligeant les termes correctifs en ΔC_p , et x₁ étant la fraction molaire du solvant Na₂CO₃ dans le mélange, T₀ le point de fusion de Na₂CO₃ pur (858 °C), T le point du liquidus du mélange étudié, $\sqrt{\quad}$ le nombre d'ions étrangers à ceux du solvant introduits par une molécule de corps dissous).

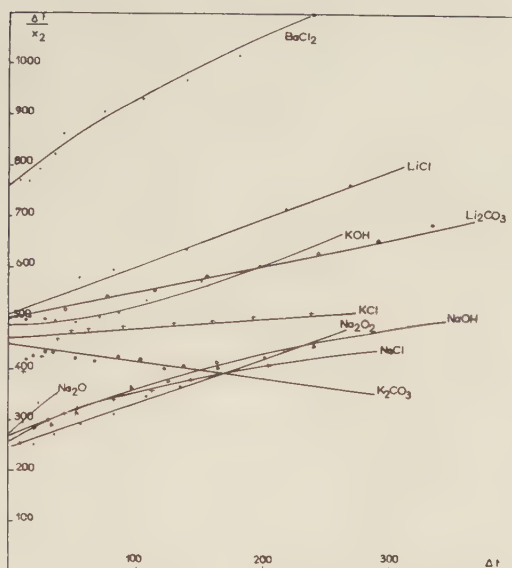


FIG. 30
 Courbes $\frac{\Delta T}{x_2} = f(\Delta T)$

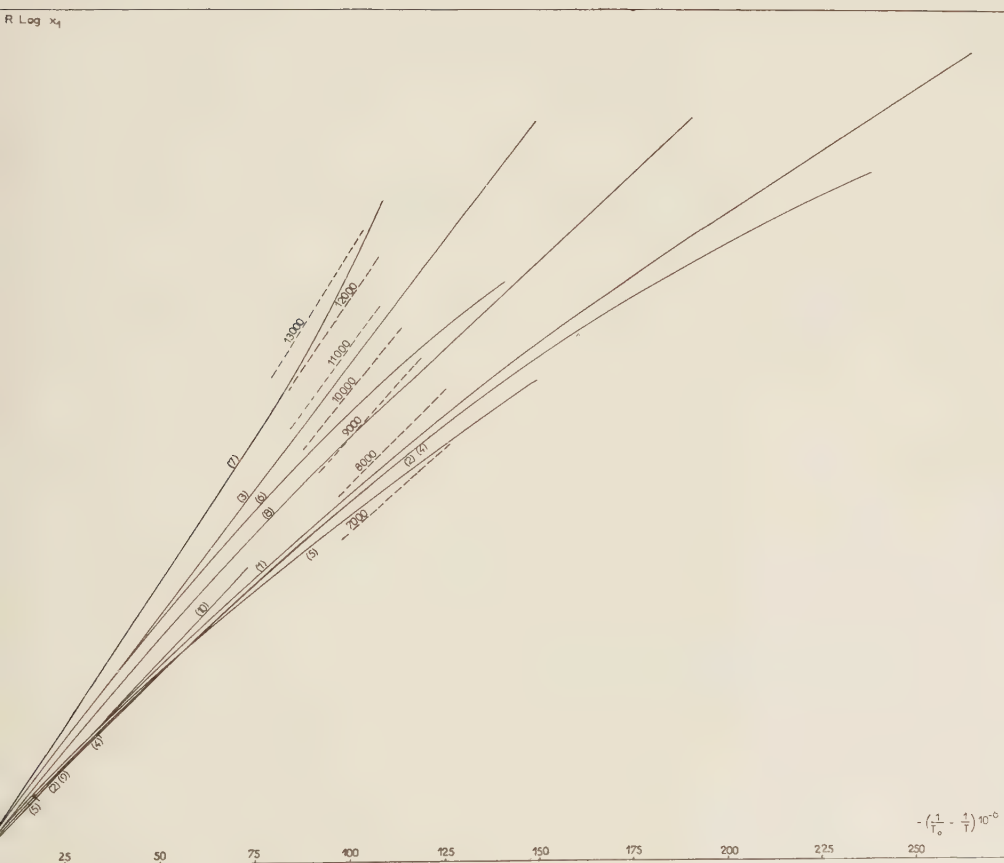


FIG. 31. — Courbes
 $v R \log x_1 = f\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$
 obtenues pour chacun des corps
 dissous
 1) LiCl
 2) NaCl
 3) KCl
 4) BaCl₂
 5) NaOH
 6) KOH
 7) K₂CO₃
 8) Li₂CO₃
 9) Na₂O
 10) Na₂O₂
 (en pointillé: droites théoriques
 correspondant à une solution idéale
 pour différentes valeurs de L_f).

Les résultats des calculs pour chacun des corps dissous sont donnés par le tableau XII, et les courbes respectives sont comparées sur la figure 31. Si toutes les solutions étaient idéales, toutes les courbes devraient se confondre en une droite unique au voisinage de l'origine, la pente donnant directement la chaleur de fusion de Na_2CO_3 . On obtient en fait des valeurs variables avec la nature du corps dissous, voisines de 8000 cal/mole pour NaCl , LiCl , BaCl_2 , NaOH , et Na_2O (sensiblement en accord avec la valeur calorimétrique). $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et Li_2CO_3 par contre, conduisent à une valeur sensiblement différente 9000 cal/mole, et KOH et KCl à une valeur encore plus élevée, 11 000 cal/mole. Enfin, K_2CO_3 donne 12 000 cal/mole. La valeur beaucoup trop élevée obtenue avec K_2CO_3 peut s'expliquer par le fait que Na_2CO_3 et K_2CO_3 forment une série continue de solutions solides. Pour KCl et KOH , on peut penser à une interaction particulière des ions Na^+ et K^+ , responsable de la non-idéalité des solutions. Les autres solutions apparaissent comme pratiquement idéales.

III - DETERMINATION DES COURBES D'ACTIVITE

La dissociation des ions $\text{CO}_3^{=}$ étant considérée comme négligeable, l'activité du solvant Na_2CO_3 dans les différentes solutions, supposées idéales en adoptant la définition de TEMKIN, a pour expression :

$$a_1 = X_{\text{CO}_3^{=}} X_{\text{Na}^+}^2$$

$X_{\text{CO}_3^{=}}$ et X_{Na^+} représentant les fractions ioniques des ions $\text{CO}_3^{=}$ et Na^+ . Elles sont définies par les rapports

$$X_{\text{CO}_3^{=}} = \frac{\text{nombre d'ions } \text{CO}_3^{=}}{\text{nombre total d'anions}}$$

$$x_{\text{Na}^+} = \frac{\text{nombre d'ions Na}^+}{\text{nombre total de cations}}$$

Posant d'autre part $r = \frac{x_2}{x_1}$, x_1 et x_2 étant respectivement les fractions molaires du solvant Na_2CO_3 et du corps dissous, on obtient les expressions suivantes :

$$a_1 = x_1 \quad \text{pour NaCl, NaOH, Na}_2\text{O, Na}_2\text{O}_2$$

$$a_1 = \frac{x_1}{(2+r)^2} \quad \text{pour KCl, LiCl, KOH}$$

$$a_1 = x_1^2 \quad \text{pour Li}_2\text{CO}_3 \text{ et K}_2\text{CO}_3$$

$$a_1 = \frac{4}{(1+2r)(2+r)^2} \quad \text{pour BaCl}_2$$

Les courbes correspondantes (dites courbes d'activité théorique) sont tracées en pointillé sur la figure 32. A chacune d'elles correspond une ou plusieurs courbes d'activité expérimentale (tracée en trait plein), calculées à partir des données du tableau XIII à l'aide de l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR écrite sous la forme

$$\text{Log } a_1 = \frac{L_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \frac{(T - T_0)^2 (2T - T_0)}{2T_0 T^2}$$

La valeur de L_f ici adoptée est 2000 cal/mole, obtenue par calorimétrie. La différence ΔC_p des capacités calorifiques molaires de Na_2CO_3 liquide et Na_2CO_3 solide, déduite de la courbe d'enthalpie (fig. 25) est environ 6 cal/° mole.

On constate que la courbe d'activité théorique et la courbe d'activité expérimentale sont en très bon accord pour NaCl, LiCl, BaCl_2 , Na_2O , ce qui confirme l'idéalité de ces solutions. Pour NaOH, des écarts relativement faibles n'apparaissent qu'à partir de

$x_1 = 0,6$. Par contre les solutions de KOH et KCl et K_2CO_3 et, à un degré moindre, les solutions de Li_2CO_3 et Na_2O_2 ne sont pas idéales. Les coefficients d'activité $\gamma = \frac{a_{exp}}{a_{the}}$ sont supérieurs à l'unité.

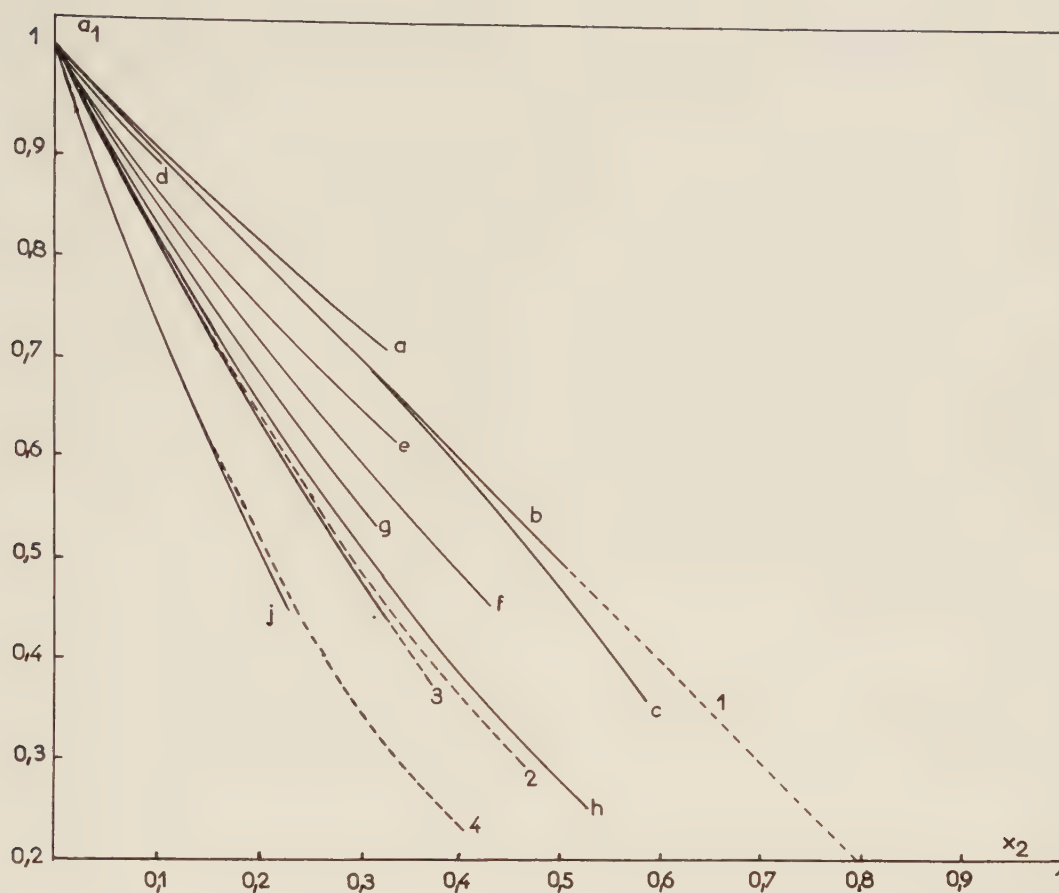


FIG. 32. — Courbes d'activité :

Trait plein : courbes d'activité de Na_2CO_3 déduites des diagrammes expérimentaux, en adoptant la valeur de L_f calorimétrique 8000 cal/mole

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| a) Na_2O_2 | f) KCl |
| b) NaCl | g) KOH |
| c) NaOH | h) Li_2CO_3 |
| d) Na_2O | i) LiCl |
| e) K_2CO_3 | j) BaCl_2 |

Pointillé : courbes d'activité théorique en adoptant la même valeur de chaleur de fusion

- 1) NaCl, NaOH, Na_2O , Na_2O_2
- 2) Li_2CO_3 , K_2CO_3
- 3) KCl, LiCl, KOH
- 4) BaCl_2

TABLEAU XI

NaCl

p^2	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35
x_2	0,0356	0,0703	0,104	0,136	0,167	0,242	0,312	0,376	0,437	0,494
t	849	838	827	815	804	776	746	716	686	654
Δt	9	20	31	43	54	82	112	142	172	204
$\frac{\Delta t}{x_2}$	253	284	298	316	324	339	359	378	394	413

KCl

p^2	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35
x_2	0,0282	0,056	0,0834	0,111	0,136	0,201	0,265	0,325	0,380	0,435
t	847	833	820	808	793	762	728	697	665	632
Δt	11	25	38	50	65	96	130	161	193	226
$\frac{\Delta t}{x_2}$	391	446	456	450	479	479	492	497	509	519

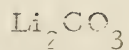
LiCl

p^2	2	4	6	8	10	15	18
x_2	0,048	0,0945	0,137	0,179	0,217	0,303	0,348
t	831	803	776	747	718	639	590
Δt	27	55	82	111	140	219	268
$\frac{\Delta t}{x_2}$	562	582	598	620	646	722	769

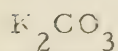
BaCl₂

p^2	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35
x_2	0,0103	0,0203	0,0315	0,0426	0,0547	0,0826	0,113	0,145	0,179	0,216
t	852	842	833	823	811	783	759	717	676	619
Δt	6	16	25	35	47	75	105	141	182	239
$\frac{\Delta t}{x_2}$	-	770	795	825	877	909	930	970	1020	1110

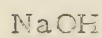
$$\text{eutectique} = \frac{\Delta t}{x_2} = 1145$$



p^2	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45
x_2	0,0283	0,0564	0,084	0,111	0,137	0,202	0,264	0,323	0,380	0,435	0,478	0,520
t	844	830	814	799	783	745	702	660	614	568	524	495
Δt	14	28	44	59	75	113	156	198	244	290	334	363
Δt												
$\frac{\Delta t}{x_2}$	495	498	523	531	546	559	591	612	643	666	696	697



p^2	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45
x_2	0,0154	0,0310	0,0470	0,0626	0,0787	0,1205	0,163	0,204	0,248	0,293	0,339	0,387
t	251	345	338	831	824	807	789	771	753	736	719	694
Δt	7	13	20	27	34	51	69	87	105	122	139	164
Δt												
$\frac{\Delta t}{x_2}$	455	420	426	432	431	424	424	426	422	408	412	424



p^2	5	7	9	12	15	20	25	30	35
x_2	0,1225	0,1665	0,208	0,265	0,319	0,399	0,469	0,533	0,589
t	823	806	787	762	737	696	657	617	577
Δt	35	52	71	96	121	162	201	241	281
Δt									
$\frac{\Delta t}{x_2}$	286	312	341	362	380	406	429	452	477



p^2	2	4	6	8	10	12	14	16
x_2	0,037	0,0728	0,1075	0,141	0,174	0,204	0,233	0,264
t	240	822	806	787	769	748	726	707
Δt	18	36	52	71	89	110	132	151
Δt								
$\frac{\Delta t}{x_2}$	487	495	485	505	512	539	566	572

Na_2O_2

p_2	2	4	6	8	10	15	20	25	30
x_2	0,027	0,053	0,079	0,105	0,131	0,193	0,253	0,312	0,369
t	852	845	838	830	823	801	776	749	723
Δt	6	13	20	28	35	57	82	109	135
$\frac{\Delta t}{x_2}$	222	243	253	266	268	296	324	350	366

Na_2O

p_2	2	4	6	8
x_2	0,0338	0,0658	0,0985	0,129
t	848	836	824	
Δt	10	22	34	
$\frac{\Delta t}{x_2}$	295	329	346	

TABLEAU XII

NaCl

% poids	2	4	6	8	10	15	20	25
t	348	837	826	815	803	775	746	718
x_1	0,9644	0,9897	0,996	0,997	0,998	0,999	0,999	0,999
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu = 1)$	0,075	0,147	0,218	0,270	0,355	0,550	0,740	0,936
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	8	16,5	25	35	45	70	96	125

LiCl

% poids	2	4	6	8	10	15	18
t	832	803	772	745	715	640	598
x_1	0,952	0,9055	0,867	0,821	0,783	0,697	0,652
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu = 2)$	0,200	0,404	0,580	0,780	0,972	1,436	1,700
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	21	46	71	98	128	211	263

KCl

% poids	2	4	6	8	10	15	20	25	30
t	847	833	820	807	793	761	728	697	663
x_1	0,9713	0,944	0,9166	0,889	0,864	0,799	0,735	0,675	0,620
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu = 2)$	0,120	0,228	0,342	0,460	0,580	0,888	1,224	1,564	1,900
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	3	20	30	42	54	83	115	147	183

BaCl
2

% poids	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35
t	352	842	835	822	811	782	751	717	676	619
x_1	0,9897	0,9792	0,9685	0,9574	0,9453	0,9174	0,887	0,855	0,821	0,784
$- \gamma R \text{ Log } x_1 (\gamma=3)$	0,060	0,126	0,195	0,270	0,336	0,510	0,705	0,930	1,170	1,446
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	5	13	18	29	38	64	92	126	169	237

NaOH

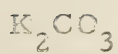
% poids	5	7	9	12	15	20
t	823	806	787	762	737	696
x_1	0,8775	0,8335	0,792	0,735	0,681	0,601
$- \gamma R \text{ Log } x_1 (\gamma=1)$	0,260	0,362	0,462	0,612	0,764	1,014
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	28	43	59	82	105	148

KOH

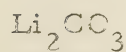
% poids	2	4	6	8	10	12	14	16
t	842	824	807	789	769	748	728	709
x_1	0,953	0,9272	0,8925	0,859	0,826	0,796	0,767	0,736
$- \gamma R \text{ Log } x_1 (\gamma=2)$	0,156	0,304	0,452	0,600	0,756	0,904	1,052	1,220
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	13	27	42	58	76	96	115	235

Na₂C
2

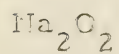
% poids	2	4	6
t	848	838	825
x_1	0,9662	0,9332	0,9015
$- \gamma R \text{ Log } x_1 (\gamma=1)$	0,072	0,140	0,206
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	7	16	126



% poids	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35
t	851	845	838	831	824	806	789	771	754	736
x_1	0,9846	0,969	0,953	0,938	0,9213	0,8795	0,837	0,796	0,752	0,707
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu=2)$	0,060	0,128	0,192	0,256	0,328	0,506	0,704	0,904	1,138	1,380
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	6	10	16	21	27	43	58	74	90	107



% poids	2	4	6	8	10	15	20	25	30
t	845	830	812	800	783	744	702	660	614
x_1	0,9717	0,9436	0,916	0,889	0,863	0,798	0,736	0,677	0,620
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu=2)$	0,116	0,232	0,348	0,464	0,584	0,900	1,220	1,552	1,900
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	10	22	37	48	63	99	142	187	243



% poids	2	4	6	8	10	15	20	25	30
t	852	845	838	830	823	801	776	749	723
x_1	0,973	0,947	0,921	0,895	0,869	0,807	0,747	0,688	0,631
$-\nu R \text{ Log } x_1 (\nu=1)$	0,056	0,110	0,164	0,220	0,278	0,426	0,580	0,741	0,915
$(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) 10^{-6}$	4	10	16	22	28	47	69	94	120

TABLEAU XIII
=====

NaCl

x_2	0,0356	0,0703	0,104	0,136	0,167	0,242	0,312	0,376	0,437	0,494
a_1	0,969	0,936	0,904	0,872	0,839	0,564	0,594	0,623	0,566	0,501

NaOH

x_2	0,122	0,1165	0,208	0,265	0,319	0,399	0,469	0,533	0,589
a_1	0,895	0,847	0,795	0,731	0,671	0,579	0,502	0,429	0,364

Na₂O₂

x_2	0,027	0,053	0,079	0,105	0,131	0,193	0,253	0,312	0,369
a_1	0,984	0,963	0,946	0,917	0,896	0,833	0,780	0,700	0,622

Na₂C

x_2	0,033	0,066	0,098
a_1	0,968	0,935	0,899

LiCl

x_2	0,048	0,0945	0,137	0,179	0,217	0,303
a_1	0,920	0,832	0,767	0,689	0,620	0,468

KCl

x_2	0,0282	0,056	0,0834	0,111	0,136	0,201	0,265	0,325	0,380	0,435
a_1	0,969	0,924	0,886	0,852	0,812	0,711	0,665	0,582	0,513	0,454

NaCl

x_2	0,037	0,0728	0,107	0,141	0,174	0,204	0,233	0,264
a_1	0,945	0,892	0,839	0,788	0,743	0,696	0,649	0,607

 Li_2CO_3

x_2	0,015	0,031	0,047	0,062	0,078	0,120	0,163	0,204	0,248	0,293	0,339
a_1	0,973	0,957	0,940	0,918	0,898	0,844	0,801	0,751	0,706	0,665	0,629

 Li_2CO_3

x_2	0,078	0,055	0,034	0,111	0,037	0,202	0,264	0,323	0,386	0,435	0,478	0,520
a_1	0,957	0,915	0,869	0,828	0,785	0,689	0,592	0,516	0,424	0,352	0,292	0,257

 BaCl_2

x_2	0,010	0,0203	0,0315	0,0426	0,0547	0,0826	0,113	0,145	0,179	0,216
a_1	0,978	0,959	0,921	0,892	0,853	0,788	0,709	0,624	0,537	0,452

CONCLUSION

Le diagramme de phases ternaire liquide - solide des trois carbonates de sodium, de lithium et de potassium a été déterminé à la précision du degré.

Ce diagramme fait apparaître quatre champs de cristallisation, correspondant à Li_2CO_3 , au composé LiKCO_3 , à la solution solide $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ et à K_2CO_3 . Il comporte un point eutectique ternaire à la composition suivante :

Na_2CO_3	31,5 % en poids
K_2CO_3	36 % en poids
Li_2CO_3	32,5 % en poids

la température correspondante étant 393 °C.

Les courbes d'enthalpie en fonction de la température de ces trois composés et de leur composition eutectique ternaire sont déterminées entre 300 et 1000 °C. La précision obtenue est 1 %. On en déduit les enthalpies de fusion avec une précision de l'ordre de 2 %. Elles croissent comme les entropies de fusion, dans l'ordre potassium, sodium, lithium.

Ce travail a été complété par l'étude de l'influence de l'addition d'hydroxydes alcalins sur la température de fusion de la composition eutectique ternaire, et par la détermination d'une portion du diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{O}$.

La dissociation des chlorures et des hydroxydes, puis de l'oxyde et du peroxyde de sodium en solution dans Na_2CO_3 fondu a été étudiée par cryométrie. La possibilité d'existence d'ions OH^- dans les milieux de carbonates fondus est notamment prouvée. Le schéma

adopté pour la définition de l'idéalité des solutions étant celle de la théorie de TEMKIN, les solutions des composés du potassium sont les seules qui présentent des écarts importants à l'idéalité. Les autres solutions (notamment celles de chlorures) peuvent être considérées comme idéales jusqu'à des fractions molaires de Na_2CO_3 approchant celles qui correspondent aux compositions eutectiques.

BIBLIOGRAPHIE

=====

- 1 - P. DEGOBERT et C. BLOCH - Bull. Soc. Chim. Fr. - 1962 - 10 -
p. 1887
- 2 - Handbook of Chemistry and Physics - 43 e édition - 1962
- 3 - G.J. JANZ et M.R. LORENZ - J. Chem. Engng. Data USA -
1961 - 6 - p. 32
- 4 - L.F. VOLKOWA - Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR -
1958 - 7 - p. 33
- 5 - E.M. PELL - Phys. and Chem. of Solids - 1957 - 3 - p. 77
- 6 - V.A. KHITROV - Izvest. Khim. Akad. Nauk. SSSR - 1954 - 27 - p. 243
- 7 - RODE et GOLDERS - Izvest. Akad. Nauk. SSSR - Otdel. Khim. Nauk.
1956 - 3 - p. 299
- 8 - CHANDRASEKARAIHAH, T. GRIMLEY, L. MARGRAVE - J. Phys. Chem.
1959 - 63 - p. 1505
- 9 - M. BUNZEL, EJ. KOHLMAYER - Z. anorg. allg. Chem. - 1947 - 254 -
p. 1
- 10 - EITEL, W. SKALIKS - Z. anorg. allg. Chem. - 1929 - 183 - p. 270
- 11 - V.A. KHITROV - Izvest. Uoronezi Gosudarst Pedago Inst. - 1955 -
16 - p. 13 à 18
- 12 - LANTRATOV - Alabyshev Shur Priklad. Khim. - 1959 - 32 - p. 65
- 13 - DAVY - Philosophical trans. - 1808 - p. 28
- 14 - RENGADE - Ann. Chim. et Phys. - 1907 - 11
- 15 - CARVETH (to Roessler and Hasslachev C°) US. P n° 685 - 25 sept - 1928
- 16 - M. SITTIG - Sodium its manufacture and uses - New York, Reinhold
Publ. Corp. 1956 - p. 190, American. Chem. Soc. - Monograph se-
ries n° 133
- 17 - P. PASCAL - Chimie Minérale - 1934 - 6 - p. 398 - ed. Masson
- 18 - KLEMEINE - Ofnet Wirth. - Z. anorg. allg. Chem. - 1951 - p. 220
- 19 - E. ZINTL, H.H. von BAUMBACH - Z. anorg. allg. Chem. - 1931 -
198 - p. 88
- 20 - GILBERT - US. P n° 2 279 088 - 7 avril 1942

- 21 - E. ZINTL et MORAVIETZ - Z. anorg. allg. Chem. - 1938 - 236 -
p. 372
- 22 - E.J. KOHLMEYER et M. BUNZEL - Z. anorg. allg. Chem. - 1947
254 - p. 1
- 23 - FISHER et ABENDROTH - Z. anorg. allg. Chem. - 1961 - 308 - p. 98
- 24 - T. GRIMLEY et L. MARGRAVE - J. Phys. Chem. - 1960 - 64 - p. 1763
- 25 - H.K. KELLEY - US Bureau of Mines , Bulletin n° 343 - 1936
- 26 - A.S. DWORKIN et M.A. BRÉDIG - J. Phys. Chem. - 1960 - 64 -
p. 269
- 27 - A.S. DWORKIN - J. Phys. Chem. - 1963 - 67 - p. 697
- 28 - R. DATSON, E.B. BRACKETT et H.E. BRACKETT - J. Phys. Chem.
1963 - 67 - p. 1669
- 29 - J. GOODKIN, C. SALOMONS, G.J. JANZ - Rev. Sci. Instr. -
1958 - 29 - p. 105
- 30 - O'BRIEN et K.K. KELLEY - J. amer. Chem. Soc. - 1957 - 79 - p. 5616
- 31 - J.C. SOUTHARD - J. amer. Chem. Soc. - 1941 - 63 - p. 3142
- 32 - G.J. JANZ, E. NEUENSCHWANDER et F.J. KELLY - Trans.
Faraday Soc. - 1963 - 59 - p. 841
- 33 - CHAS et G. MAIEV - J. Phys. Chem. - 1930 - 34 - p. 2860
- 34 - L.S. LEWINSON - Rev. Sci. Instr. - 1962 - 33 - p. 639
- 35 - MAY - J. of applied Physics - 1952 - 35 - p. 511
- 36 - GINSBERG - J. gen. Chem. USSR - (ed. americaine) 1956 - 26 - p. 968
- 37 - M.M. POPOV, A.M. GINSBERG - Zhur. Obstrei Khim - 1956 - 80 -
p. 971
- 38 - SAKUR - Z. für Elektrochem. - 1910 - 16 - p. 650
- 39 - KRÖGER, FINGAS - Z. anorg. allg. Chem. - 1933 - 212 - p. 257
- 40 - M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr. - 1960 - p. 671
- 41 - K.K. KELLEY - U.S. Bureau of Mines, Bulletin n° 476 - 1949
- 42 - O. KUBASCHEVSKY et L.L. EVANS - Metallurgical thermochemistry -
Pergamon Press ed. - 1958
- 43 - M. ROLIN et M. BERNARD - Bull. Soc. Chim. Fr. - 1960 - p. 267,
671, 677, 681, 1201 - 1962 - p. 423, 429, 939.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
PREMIERE PARTIE . Bibliographie	13
I - Points de fusion des corps purs	15
II - Les diagrammes de phases	16
III - Préparation et purification de l'oxyde de sodium. Matériaux susceptibles de convenir pour sa fusion	19
IV - Mesures d'enthalpie à haute température	20
V - Chaleurs de fusion et enthalpies des carbonates alcalins en fonction de la température	21
DEUXIEME PARTIE . Méthodes et conditions expérimentales	23
I - Diagrammes de phases	25
II - Calorimétrie	27
TROISIEME PARTIE . Résultats expérimentaux	35
- Les diagrammes de phases solide - liquide	37
A - Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Li_2CO_3	37
B - Influence de l'addition d'un hydroxyde alcalin sur la tempé- rature de cristallisation du mélange eutectique ternaire ..	45
C - Le diagramme ternaire Na_2CO_3 - Na_2O - NaOH	45
D - Cryométrie dans Na_2CO_3 fondu	48
- Enthalpies en fonction de la température des carbonates de li- thium, sodium, potassium et de leur composition eutectique ternaire	51
QUATRIEME PARTIE . Etude cryométrique des solutions de chlorures, carbonates, hydroxydes et oxyde de sodium dans le carbonate de sodium fondu	57
CONCLUSION	73
BIBLIOGRAPHIE	75

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA POLAROGRAPHIE OSCILLOGRAPHIQUE.

Vu :

Les Membres du Jury

MM. PRETTRE

EYRAUD C.

ROLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 mai 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

